NAZIONALE
B. Prov.
1044
BIBLIOTECA
VITT. EM III
NAPOLI

18098
BIBLIOTECA PROVINCIALE
Armadio
Palchetto
Num.° d' ordine 12

B. Prov
III
10 Mlz.

G1266h

Die Entwickelung

der

Chemie in der neueren Zeit

von

Hermann Kopp.

Erſte Abtheilung.

Die Entwickelung der Chemie vor und durch Lavoiſier.

München, 1871.
R. Oldenbourg.

Geſchichte

der

Wiſſenſchaften in Deutſchland.

Neuere Zeit.

Zehnter Band. Erſte Abtheilung.

Entwickelung der Chemie

von

Hermann Kopp.

Erſte Abtheilung.

R. ISTITUTO ORIENTALE NAPOLI BIBLIOTECA M. RIPA

BIBLIOTECA NAZIONALE VITTORIO EMANUELE III NAPOLI

München, 1871.
R. Oldenbourg.

(Interims-Titel.)

Geſchichte

der

Wiſſenſchaften in Deutſchland.

Neuere Zeit.

Zehnter Band.

Entwickelung der Chemie

von

Hermann Kopp.

AUF VERANLASSUNG
UND MIT
UNTERSTÜTZUNG
SEINER MAJESTÄT
DES KÖNIGS VON BAYERN
MAXIMILIAN II.

HERAUSGEGEBEN
DURCH DIE
HISTORISCHE COMMISSION
BEI DER
KÖNIGL. ACADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN.

München, 1873.
R. Oldenbourg.

Die Entwickelung

der

Chemie in der neueren Zeit

von

Hermann Kopp.

AUF VERANLASSUNG
UND MIT
UNTERSTÜTZUNG
SEINER MAJESTÄT
DES KÖNIGS VON BAYERN
MAXIMILIAN II.

HERAUSGEGEBEN
DURCH DIE
HISTORISCHE COMMISSION
BEI DER
KÖNIGL. ACADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN.

München, 1873.
R. Oldenbourg.

Vorwort.

Die vorliegende „Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit" (die Bezeichnung „Geſchichte" war wegen der Möglichkeit der Verwechſelung mit meiner früher veröffentlichten „Geſchichte der Chemie" zu vermeiden) zum Abſchluſſe zu bringen, iſt mir erſt ſpäter möglich geweſen, als ich gehofft hatte. Zum Theil iſt Dies durch Umſtände veranlaßt, die mich zeitweiſe von dieſer Arbeit abhielten, namentlich aber auch durch die Schwierigkeiten, welche ſich mir bei der Darlegung der Entwickelung der allgemeineren Lehren in der der Gegenwart näheren Zeit ergaben. Es iſt nicht leicht, den Wechſel der Vorſtellungen, welche in einer Wiſſenſchaft wie die Chemie in raſcher Folge Geltung gewannen, objectiv für diejenige Zeit darzulegen, die man ſelbſt in Beſchäftigung mit dieſer Wiſſenſchaft durchlebt hat. Naturgemäß vollzieht ſich das Vorſchreiten in der Erkenntniß in verſchiedenen Individuen anders, und iſt bei ihnen die Befähigung eine ungleiche, einerſeits neu Gebotenes ſofort ſeinem ganzen Werthe nach zu würdigen, andererſeits ſich vor der Annahme neuerer aber weniger richtiger oder noch nicht genügend bewieſener Meinungen zu wahren; zu derſelben Zeit, wo der Eine gewiſſe neue Anſichten als bereits feſtgeſtellte anerkennt, beur-

theilt ſie ein Anderer als noch unreife wenn nicht als irreführende Speculationen, und eine dem Einen noch feſtſtehende Lehre iſt da einem Anderen ein bereits überwundener Irrthum. In ſo fern vollzieht ſich die Ausbildung des Wiſſens: welche Vorſtellungen als die zur Zeit am Beſten begründeten zu betrachten ſeien, in verſchiedenen Individuen ungleich. Hohes Intereſſe kann es haben, zu erfahren, wie ſie bei einem bedeutenden Repräſentanten der Wiſſenſchaft ſtatt hatte: wann Dieſer etwas Neues erfaßte oder als richtig zugeſtand, wie bei Dieſem der Einfluß vorher gewonnener Ueberzeugung ſpäter von Anderen vorgebrachten Anſchauungsweiſen gegenüber ſchützend oder hemmend wirkte. Aber wäre auch einer in dem vorliegenden Falle nicht zutreffenden Vorausſetzung genügt, ſo würde hier doch nicht die Aufgabe ſein, zu erzählen, wie für einen Einzelnen ſich die Ausbildung ſeines Wiſſens geſtaltete und wie zu verſchiedenen Zeiten ſeine eigenen Arbeiten und die von Anderen gebrachte Vermehrung der chemiſchen Kenntniſſe und der vorgeſchlagenen Geſichtspunkte, unter welchen ſie zuſammenzufaſſen ſeien, gerade ſein Urtheil ausfallen ließen, ſondern die Darlegung iſt hier zu verſuchen, wie die Entwickelung des chemiſchen Wiſſens und namentlich der allgemeineren chemiſchen Lehren überhaupt ſtatt hatte. Daß ich ſie innerhalb der Reihe von Jahren, während deren ich ſie miterlebte, keineswegs zu jeder Zeit und bezüglich jeder Frage dem von der ſpäteren Zeit Gelehrten entſprechend richtig aufgenommen habe, brauche ich nicht zu ſagen, welche Mühe ich mir auch gab, dem Vorſchreiten der Chemie im Ganzen, und ſo lange die Verpflichtung zu getreuer Berichterſtattung dazu aufforderte auch bis in die Einzelheiten zu folgen. Ich war jetzt nach beſten Kräften beſtrebt, auch für die neuere Zeit die Fortſchritte der Chemie und beſonders, was auf wichtiger geweſene oder gewordene allgemeinere Lehren Bezug hat, ſo objectiv darzulegen, als ob es einer entfernteren Zeit angehöre.

Dafür, bis wann dieſe Darlegung hier zu verſuchen ſei, konnte ich nicht das Eintreten der Chemie in eine neue Epoche als Haltpunkt wählen; ſeit lange iſt die Entwickelung dieſer Wiſſen-

ſchaft, wie auch die in ihr herrſchenden Lehren wechſelten, eine continuirliche. Wenn auch nicht in dieſem Buche die jetzt zu Geltung gekommenen Lehren vorzutragen ſind, ſo iſt doch in ihm über die Begründung derſelben zu berichten. Ich habe Dies bis zu 1858 etwa zu thun verſucht, zu welcher Zeit mir die Chemie die weſentlichen Grundlagen Deſſen, was als Richtſchnuren der verſchiedenen jetzt vorzugsweiſe eingehaltenen Betrachtungsweiſen abgebend angeſehen werden mag, erlangt zu haben ſcheint. In welchem Sinne Dies geſagt und daß damit der Würdigung der Wichtigkeit, welche ſpäter vorgebrachten aber immerhin noch auf jenen Grundlagen beruhenden Auffaſſungen zukommt, nicht vorgegriffen iſt, kann einem Mißverſtändniſſe nicht wohl unterliegen.

Bei dem Abſchluſſe dieſes Verſuches tritt mir beſonders deutlich entgegen, mit wie vielen auch mir erkennbaren Mängeln derſelbe behaftet iſt. Ich habe mich an einzelnen Stellen des vorliegenden Buches bereits über die Schwierigkeiten ausgeſprochen, die ſich bei der Ausarbeitung mir als nicht überwindbare entgegenſtellten. Ich will das da Geſagte hier nicht wiederholen, aber einen Hauptmangel habe ich auch an dieſer Stelle hervorzuheben: daß der Bericht über das Vorſchreiten und die Vermehrung des auf Thatſachen Bezüglichen ſo zurückſteht gegen den die Deutung und Zuſammenfaſſung von Thatſachen betreffenden: in dem erſteren manches Wichtige nur ſehr kurz oder gar nicht beſprochen iſt, während der letztere öfters ſelbſt Nebenſächliches, wenn auch nur nebenbei, berührt. Aber wenn es möglich iſt (und ich darf nicht läugnen, daß es möglich ſein könne), eine Darlegung der Erweiterung des empiriſchen Wiſſens auf dem Gebiete der Chemie innerhalb des hier zuläſſigen Raumes ebenſo relativ vollſtändig und zuſammenhängend zu geben, wie die des Wechſels der vorzugsweiſe zu Anſehen gekommenen theoretiſchen Lehren, ſo muß ich doch bekennen, daß mir die Gabe verſagt iſt, Solches zu leiſten. Ueberwiegend iſt deßhalb in dem vorliegenden Buche die Geſchichte dieſer Lehren behandelt, und faſt nur für das auf ſie Bezügliche habe ich literariſche Nachweiſungen gegeben, während dieſe für Thatſachen

Betreffendes weggelaſſen wurden, ſchon weil ſie aus allgemein verbreiteten Werken leicht zu entnehmen ſind. Findet man, daß manche der vielen Citate hätten wegbleiben und dafür an manchen anderen Stellen ſolche hätten ſtehen können, ſo bin ich gewiß der Letzte, der Das beſtreitet.

Die Geſchichte der chemiſchen Lehren iſt bekanntlich in neuerer Zeit der Gegenſtand mehrerer Schriften, namentlich der von Wurtz und von Ladenburg geweſen. Jeder Schriftſteller wird natürlich die Bearbeitung eines ſolchen Thema's in einer ihm eigenthümlichen Weiſe verſuchen, und wenn jene Schriften manches Ergänzende — beſonders auch im Weitergehen über die Zeit hinaus, bei welcher aufzuhören ich für angemeſſen hielt — für das in dem vorliegenden Buche Gebotene haben, bringt das letztere wohl auch für den Inhalt der erſteren einige Vervollſtändigung.

Wenn ich vorhin einen erheblichen Vorwurf, welcher meiner Arbeit zu machen iſt, ausdrücklich als einen vollberechtigten anerkennen mußte, ſo befürchte ich andererſeits kaum den, welchen ausſchließliche Berückſichtigung von Aeußerlichem veranlaſſen könnte: daß in dieſem Theile der „Geſchichte der Wiſſenſchaften in Deutſchland“ der Pflege und Entwickelung der Chemie in Deutſchland nicht mehr Beachtung zugewendet iſt, als der Beſchäftigung mit ihr in anderen Ländern ſammt den da erlangten Reſultaten. Die Chemie gehört eben auch zu denjenigen Zweigen des Wiſſens, die weder dem Gegenſtande, noch der Art der Behandelung deſſelben, noch der Form nach, in welcher die gewonnenen Ergebniſſe Ausdruck erhalten, etwas Einer beſtimmten Nation Zugehöriges ſein können, wenn nicht dieſe Nation in vollſtändigſter Abgeſchloſſenheit die Früchte des Forſchens zu vermehren ſucht; die Entwickelung der Chemie in Deutſchland iſt, gerade in der hier zu betrachtenden Zeit, in ſteter Wechſelwirkung mit Dem, was auswärts geleiſtet wurde, vor ſich gegangen. Ich halte es für unnöthig, hierbei zu verweilen; nur die Ueberzeugung auszuſprechen ſei noch geſtattet, daß, falls Einer etwa von der Abſicht ausginge, die Geſchichte einer ſolchen Wiſſenſchaft

vom nationalen Standpunkt aus zu schreiben, er — vorausgesetzt, daß er der für eine derartige Arbeit aufzuwendenden Mühe sich gewissenhaft unterzöge — doch schließlich Etwas von Befriedigung nur dann empfinden würde, wenn er sich zu der vor 1700 Jahren von Lucian gegebenen Vorschrift bekehrte: der Geschichtschreiber solle sich als keiner besonderen Heimath angehörig, als keines Staates Bürger zeigen.

Verschiedener Völker wie verschiedener Zeiten Leistungen sind hier zu überblicken, wechselnde Vorstellungen, deren Aufeinanderfolge gerade in den letzten Decennien am Raschesten statt hatte, im Zusammenhange damit, wie neue Autoritäten in der Wissenschaft neben ältere oder an die Stelle derselben traten. Manche unter den Autoritäten wurden abgerufen mitten aus dem Kampfe mit neueren Ideen, Manche aus dem Streite mit dem vor ihnen Geltenden gerade zu der Zeit, wo der Sieg sich ihnen zuneigte. Manchen war es vergönnt, noch zuzuschauen den mächtigen Fortschritten, welche auf der wesentlich durch sie eröffneten und geebneten Bahn nachher noch die Wissenschaft machte. Bei dem Abschlusse dieses Versuches, solchen Wechsel der Ansichten zugleich mit der ihn bedingenden Thätigkeit und dem Einflusse der Koryphäen der Chemie zu schildern, trifft mich schwer die Nachricht von dem Hinscheiden der Hervorragendsten Eines: Liebig's.

Keinem ist es für lange beschieden, sich der Erweiterungen des Wissens zu freuen, welche die Zukunft bringen wird. Die Alchemisten vergangener Jahrhunderte bemühten sich, das Lebens-Elixir darzustellen: ein Mittel, welches den Menschen eine unbegrenzte Zeit hindurch körperlich und geistig gesund erhalte. Es ist nicht nöthig, auf Betrachtungen einzugehen, in wie fern damit dem Individuum eine Wohlthat erwiesen wäre oder nicht, in wie fern der Wissenschaft ein Nutzen bei so lange fortgesetzter Beschäftigung derselben bedeutenden Individuen mit ihr. Jene Bemühungen waren vergeblich; die Erfahrungen und Ansichten der Zukunft durch Verlängerung unseres Lebens in diese hinein, vorwärts, uns zu eigen zu machen, steht nicht in unserer Macht. Wohl aber vermögen wir unser Leben in gewissem

Sinne rückwärts zu verlängern, indem wir uns die Erfahrungen Derer, die vor uns da waren, aneignen und die Ansichten derselben so kennen lernen, wie wenn wir Zeitgenossen von ihnen gewesen wären. Das Mittel dazu ist auch ein Lebens-Elixir; möge der hier gebotene Versuch, von ihm Vortheil ziehen zu lassen, mit Nachsicht beurtheilt werden.

Heidelberg im April 1873.

Hermann Kopp.

Inhaltsverzeichniß.

Einleitung S. 1.

Die Entwickelung der Chemie bis gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts S. 5.

Chemiſche Kenntniſſe des Alterthumes S. 5. Ariſtoteles' Lehre von der Urſache der Verſchiedenheit der Körper S. 8.

Die Chemie in der Richtung als Alchemie S. 10. Urſprung der Alchemie und früheſte Beſchäftigung mit derſelben S. 10. Die Alchemie bei den Arabern: Geber's chemiſche Kenntniſſe und Anſichten S. 12. Die Alchemie bei den Abendländern: Albert's des Großen, Roger Bacon's u. A. Lehren S. 16. Baſilius Valentinus' Kenntniſſe und Anſichten S. 20.

Die Chemie in der Richtung als Jatrochemie S. 21. Paracelſus' Lehren S. 22. Agricola's, Libavius' Anſichten S. 26 f. Van Helmont's Leiſtungen S. 28. Glauber's Arbeiten S. 31. Sennert's, Willis', Lefebvre's Meinungen S. 31 f. Lemery's Anſichten S. 32.

Die Entwickelung der Chemie von Boyle bis vor Lavoiſier S. 34.

Boyle's Leiſtungen S. 34. Die Meinungen Kunckel's S. 41, Becher's S. 42. Die Begründung der Phlogiſtontheorie durch Stahl S. 44. Die Aufnahme derſelben bei Hoffmann, Boerhave, Homberg, Geoffroy S. 53. Die Leiſtungen Pott's, Marggraf's, Hellot's, Duhamel's, Mac-

quer's S. 56. Die Arbeiten und Ansichten Black's S. 57, Prieſtley's S. 61, Cavendiſh' S. 67, Scheele's S. 75, Bergman's S. 82.

Ueberſicht des Zuſtandes der Chemie vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie S. 85.

Beſtand die Chemie ſchon vor Lavoiſier als Wiſſenſchaft? S. 85. Auffaſſung der Chemie in der Zeit vor Lavoiſier S. 91. Darlegung der zu dieſer Zeit vorhandenen Kenntniſſe und Anſichten über die Metalle S. 95, über mehrere Metallderivate S. 96, über die Alkalien und die Erden S. 96, über die Säuren S. 98, über verſchiedene Gegenſtände der Chemie S. 99, über die Beziehungen einfacherer Subſtanzen zu zuſammengeſetzteren S. 101, in der chemiſchen Analyſe S 102, über die chemiſche Verwandtſchaft S. 105, über die chemiſchen Elemente S. 109 (über die ſ. g. Erde S. 112, das Waſſer S. 113, die Luft und verſchiedene Luftarten S. 114, das Feuer und das Phlogiſton S. 117, die als chemiſch-einfachſte betrachteten Subſtanzen S. 123). Ueber ſonſt noch Einiges, was für den damaligen Zuſtand der Chemie charakteriſtiſch iſt, S. 127. Ueber die Berückſichtigung der quantitativen Verhältniſſe in jener Zeit S. 128.

Die Reform der Chemie durch Lavoiſier S. 134.

Die Unzulänglichkeit der Phlogiſtontheorie gegen das Ende ihrer Herrſchaft und die Nothwendigkeit einer Umgeſtaltung des chemiſchen Syſtemes S. 134. Lavoiſier's Forſchungsmethode, ſeine Befähigung zum Reformator und ſeine Leiſtung als ſolcher S. 138.

Ueberſicht der Stellungen Lavoiſier's zur Phlogiſtontheorie in verſchiedenen Zeiten S. 145.

Lavoiſier's früheſte chemiſche Arbeiten und namentlich die erſten auf die Verbrennung und die Verkalkung bezüglichen S. 151. Eingreifen der Arbeiten Anderer im Jahre 1774; Entdeckung des Sauerſtoffs S. 158. Vorſchreitende Ausbildung der Anſichten Lavoiſier's über die Verbrennung und Verkalkung und über die Natur der atmoſphäriſchen Luft S. 161. Weitere Unterſuchungen über die Zuſammenſetzung verſchiedener Säuren, das Athmen, die Verbrennung und Verkalkung, die Zuſammenſetzung der atmoſphäriſchen Luft u. A. S. 168. Schwierigkeiten des von Lavoiſier erfaßten Syſtemes, ſoweit es bis 1782 ausgebildet war, S. 182. Die Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers S. 185. Lavoiſier's nach der Bekanntſchaft mit dieſer Entdeckung ausgeführte Arbeiten und

schärfere Bekämpfung der Phlogistontheorie S. 195. Sieg des Lavoisier'schen Systemes S. 202.

Fortschritte in der Erkenntniß der unzerlegbaren Substanzen S. 207.

Abänderung der früheren Ansichten über Elemente und über Verbindungen durch Lavoisier S. 207. Welche Stoffe von Lavoisier als unzerlegbare betrachtet wurden, S. 208. Spätere Berichtigung und Erweiterung der hierauf bezüglichen Kenntnisse S. 210.

Ansichten über das Wesen der chemischen Verbindung und Erkenntniß der festen Proportionen S. 217.

Auffassung der Verwandtschaftserscheinungen gegen das Ende des 18. Jahrhunderts S. 217; Ansichten über die Constanz der quantitativen Zusammensetzung bei chemischen Verbindungen und Aufsuchung der Verhältnisse für künstlich darzustellende und für natürlich vorkommende Verbindungen S. 218. Proust's Ausspruch (1799), daß chemischen Verbindungen feste Zusammensetzungsverhältnisse wesentlich zukommen, S. 225. Berthollet's Widerspruch, und Darlegung seiner Verwandtschaftstheorie (1799—1803) S. 227. Discussion zwischen Proust und Berthollet (1804–1806) S. 234. Entscheidung der Streitfrage durch die Erkenntniß der Regelmäßigkeiten, welche für die Zusammensetzungsverhältnisse statthaben, S. 243.

Erkenntniß der Regelmäßigkeiten in den chemischen Proportionen und Aufstellung der atomistischen Theorie S. 246.

Frühere Beachtungen, welche Mengen verschiedener Substanzen mit derselben Menge Eines Körpers Verbindungen eingehen, S. 246. Cavendish' Bekanntschaft mit dem Aequivalenzverhältniß verschiedener Basen und Säuren und der Constanz desselben S. 248. Beachtung der wechselseitigen Zersetzung neutraler Salze S. 249; ob Wenzel die Fortdauer der Neutralität beachtet und erklärt habe, S. 250. Richter's Erkenntniß dieser Thatsache und Folgerungen aus derselben (1791) S. 252; seine sich anschließenden stöchiometrischen Untersuchungen (von 1792 an) S. 254. Geringe Beachtung dieser Arbeiten S. 267. Zusammenfassung eines Theiles der von Richter erhaltenen Resultate durch Fischer (1802) in der ersten Aequivalentgewichtstabelle S. 275.

Frühere Ansichten über die verschiedenen Gewichtsmengen eines Elementes, welche sich mit derselben Menge eines anderen vereinigen können, S. 278. Erkenntniß des Gesetzes der multiplen Proportionen in Verknüpfung mit der Geltendmachung der

atomiſtiſchen Theorie S. 280. Verbreitung der atomiſtiſchen Theorie im 18. Jahrhundert; Higgins' Anſichten bezüglich der atomiſtiſchen Zuſammenſetzung einzelner Verbindungen (1789) S. 282. Dalton's Auffaſſung der atomiſtiſchen Zuſammenſetzung der Körper: Ausbildung Deſſen, was er von der atomiſtiſchen Betrachtungsweiſe bereits vorfand, (von 1803 an) S. 285; wiſſenſchaftlicher Charakter Dalton's S. 287; Arbeiten Desſelben, Erkenntniß der Regelmäßigkeiten in der Zuſammenſetzung chemiſcher Verbindungen und Darlegung derſelben in ſeiner atomiſtiſchen Theorie S. 289; früheſte Mittheilung über die Atomgewichte der Elemente und die atomiſtiſche Zuſammenſetzung von Verbindungen S. 291, Bekanntwerden ſeiner Anſichten und Unterſtützung derſelben durch Andere S. 296, Entwickelung derſelben durch Dalton ſelbſt und Anwendung auf das damals in der Chemie Bekannte S. 297.

Ueberſicht über die hauptſächlichſten Erweiterungen des chemiſchen Wiſſens ſeit Lavoiſier bis 1810 S. 300; Unſicherheit bezüglich der quantitativen Zuſammenſetzung vieler Verbindungen und dadurch bedingte Unſicherheit der Grundlagen und der Anwendung der atomiſtiſchen Theorie S. 309.

Berzelius' Arbeiten zur Begründung der Lehre von den chemiſchen Proportionen (von 1808 an) S. 311: Mannigfaltigkeit und Bedeutung der Leiſtungen dieſes Forſchers S. 311, Charakteriſirung der theoretiſchen Anſichten Desſelben S. 313; allgemeinere Betrachtung, wie Berzelius' Arbeiten bezüglich der Regelmäßigkeiten in der Zuſammenſetzung chemiſcher Verbindungen vorſchritten, S. 317; Ueberſicht der einzelnen und der durch ſie bis 1818 erlangten Reſultate S. 320.

Erkenntniß der Regelmäßigkeiten für die Vereinigung und Zuſammenſetzung gasförmiger Subſtanzen nach Volumen derſelben durch Gay-Luſſac S. 333. Deſſen wiſſenſchaftliche Thätigkeit S. 334. Frühere Angaben über die Volumverhältniſſe, nach welchen ſich Gaſe verbinden, S. 335; Entdeckung der dafür ſtatthabenden Geſetze durch Gay-Luſſac (1808) S. 337; Dalton's Widerſpruch S. 340.

Ausbildung der atomiſtiſchen Theorie bis gegen 1840; Beſtimmung der Atom- oder Verbindungsgewichte der Elemente S. 343.

Präciſirung der Aufgabe, die Atom- oder Verbindungsgewichte der Elemente zu beſtimmen, S. 343.

Dalton's Anſichten über die Beſtimmung der Atomgewichte (1808 und 1810) S. 345.

Unterſcheidung der phyſikaliſchen kleinſten Theilchen und der chemi-

ſchen kleinſten Theilchen durch Avogadro (1811) S. 348, durch Ampère (1814) S. 354.

Verſuche zur Beſtimmung der Atomgewichte ohne ſolche Unterſcheidung S. 357. Thomſon's Anſichten bezüglich der Atomgewichte der Körper (1813) S. 358. Berzelius' Anſichten (1813) und Volumtheorie S. 362. Gay-Luſſac über die Angabe der Zuſammenſetzung von Verbindungen nach dem Volumverhältniſſe der Elemente (1809—1815) S. 370. Berzelius' atomiſtiſche Theorie und Atomgewichtsbeſtimmungen (1818) S. 372.

Prout's Behauptung, daß die Atomgewichte der anderen Elemente Multipla von dem des Waſſerſtoffs ſeien, (1815 und 1816) S. 378. Thomſon's Zuſtimmung, Anſichten über die Beziehungen zwiſchen den Atom- und den Volumgewichten bei Gaſen (1816) und Atomgewichtsannahmen (1818) S. 381.

Angabe der Zuſammenſetzung der Verbindungen nach Verbindungsgewichten der Elemente ohne Bezugnahme auf die atomiſtiſche Theorie S. 382: Wollaſton's Aequivalente (1813) S. 383, H. Davy's Proportionen (von 1810 an) S. 385, Gay-Luſſac's Ausdrucksweiſe (1814—1816) S. 388, L. Gmelin's Miſchungsgewichte (1817) S. 388.

Anſichten bezüglich Prout's Behauptung und Unterſuchungen zur Prüfung derſelben (von 1820 an) S. 388.

Gewinnung neuer Anhaltspunkte zur Beſtimmung der Atomgewichte der Elemente S. 393. — Entdeckung der Beziehungen zwiſchen den Atomgewichten und den ſpecifiſchen Wärmen durch Dulong und Petit (1819) S. 394. — Erkenntniß der Beziehungen zwiſchen Zuſammenſetzung und Kryſtallform S. 396: Frühere Anſichten über dieſe Beziehungen S. 397; Mitſcherlich's Entdeckung des Iſomorphismus (1819) und des Dimorphismus (1821) S. 409; Erinnerung an Mitſcherlich's wichtigſte Arbeiten S. 417.

Berzelius' Abänderungen ſeiner früheren Annahmen über die Atomgewichte der Elemente (1826) S. 418. Einfluß der Dampfdichte-Beſtimmungen Dumas' (von 1827 an) und des Letzteren Auffaſſung der atomiſtiſchen Theorie S. 423; Berzelius' und Mitſcherlich's Anſichten über die Beziehungen zwiſchen den Atomgewichten und den Volumgewichten bei elementaren Gaſen (1833) S. 428.

Verſchiedene Anſichten über die Atom- oder Verbindungsgewichte der Elemente gegen oder bald nach 1830: bei H. Davy, Dumas, Gay-Luſſac, L. Gmelin S. 430.

Erkenntniß der electrochemiſchen Aequivalente S. 432. Frühere Arbeiten bezüglich der zerſetzenden Wirkungen der Electricität

S. 432. Faraday's (Erinnerung an ſeine wichtigſten chemiſchen Arbeiten S. 433) Entdeckung des electrolytiſchen Geſetzes (1834) S. 431.

Widerſprüche in den Ergebniſſen der bis dahin zur Feſtſtellung der Atomgewichte der Elemente benutzten Betrachtungsweiſen S. 436. Dumas' Verſuch einer Ausgleichung (1837) S. 437. Beurtheilung der Unſicherheit des Begriffes Atomgewicht durch Dumas und Liebig (1837 u. 1839) S. 438.

Erweiterung der unorganiſchen Chemie und Umgeſtaltung des chemiſchen Syſtemes in der Zeit von 1810 bis 1840 S. 439.

Raſche Zunahme des chemiſchen Wiſſens ſeit der Aufſtellung der atomiſtiſchen Theorie S. 439. Aufzählung einiger bedeutenderer Entdeckungen und Unterſuchungen auf dem Gebiete der unorganiſchen Chemie in der Zeit von 1810 bis 1840 S. 441 (nicht metalliſche Subſtanzen betreffender S. 441, metalliſche S. 445).

Speciellere Beſprechung einzelner vorzugsweiſe wichtiger Gegenſtände S. 450 (Erinnerung an H. Davy's Betheiligung an denſelben und ſeine Leiſtungen überhaupt S. 451). — Erkenntniß der chemiſchen Natur der Alkalien und der Erden: Reduction der fixen Alkalien durch Davy (1807) S. 453; verſchiedene Auffaſſung der Beziehungen zwiſchen den Alkalien und den aus denſelben zu erhaltenden Metallen bei Davy und bei Gay-Luſſac und Thénard S. 454; Bekanntwerden der Metalle der Erden S. 457. Anſichten über die Conſtitution des Ammoniaks und ſeiner Verbindungen S. 458; Aufkommen der ſpäteren Ammoniumtheorie S. 460. — Erkenntniß der chemiſchen Natur des Chlors und der Salzſäure: Frühere Anſichten bezüglich dieſer beiden Körper S. 462; Davy's Behauptung (1810), daß das Chlor als ein einfacher Körper zu betrachten und die Salzſäure ſauerſtofffrei ſei, S. 467; Ausbreitung dieſer Anſicht und Widerſpruch verſchiedener Chemiker, namentlich Berzelius' S. 471; allgemeinere Anerkennung der neuen Betrachtungsweiſe (von 1821 an) S. 480.

Abänderung der Lavoiſier'ſchen Lehre von der Zuſammenſetzung der Säuren und der der Salze, und Unterſcheidung verſchiedener Claſſen von Säuren, von Salzen S. 483. Anbahnung umfaſſenderer Anſichten über die Zuſammenſetzung dieſer Körper: durch Davy (von 1810 an) S. 488, durch Dulong (1815) S. 491; Widerſpruch gegen ſolche Anſichten und Zurücktreten der letzteren S. 493.

Fortdauer der Betrachtungsweiſe, daß alle chemiſche Verbindungen binär gegliedert ſeien, S. 496. Die electrochemiſche Theorie als

Ausdruck und Stütze dieſer Betrachtung S. 498. Aufkommen dieſer Theorie S. 499; H. Davy's Auffaſſung der Beziehungen zwiſchen Verwandtſchaftserſcheinungen und electriſchen Vorgängen (von 1807 an) S. 500; Ausbildung der electrochemiſchen Theorie durch Berzelius (von 1812 an) S. 505; Beibehaltung und Anſehen dieſer Theorie während längerer Zeit S. 513.

Entwickelung der Kenntniſſe und Anſichten über organiſche Verbindungen im Allgemeinen bis gegen 1840 S. 518.

Frühere Unterſcheidung vegetabiliſcher und animaliſcher Subſtanzen von mineraliſchen nach dem Vorkommen und nach der Zuſammenſetzung S. 519.

Erkenntniß der Elemente der vegetabiliſchen und animaliſchen Verbindungen durch Lavoiſier S. 520. Anſichten desſelben Forſchers über die Conſtitution dieſer Verbindungen; Annahme zuſammengeſetzter Radicale in den ſauerſtoffhaltigen S. 521. Lavoiſier's Beſtrebungen, die Elementarzuſammenſetzung ſolcher Verbindungen zu ermitteln, und was damals über die Abänderung der Zuſammenſetzung bei Umwandlung einer Verbindung in eine andere bekannt war, S. 522.

Zuſammenfaſſung der vegetabiliſchen und der animaliſchen Subſtanzen als organiſcher Verbindungen S. 525.

Langſames Vorſchreiten in der Erkenntniß der Elementarzuſammenſetzung organiſcher Verbindungen nach Lavoiſier S. 528. Verfrühte Anwendung der atomiſtiſchen Theorie auf ſie durch Dalton (von 1803 an) S. 528. Gay-Luſſac und Thénard's Analyſen organiſcher Subſtanzen (1809) S. 529; des Erſteren Anwendung der Dampfdichte und der Volumgeſetze zur Controle der gefundenen Zuſammenſetzung (1815) S. 531. Berzelius' frühere (von 1811 an) Anſichten über die Conſtitution der organiſchen Verbindungen, Verſuche zur Analyſe derſelben und Nachweis, daß ſie den Geſetzen der chemiſchen Proportionen entſprechend zuſammengeſetzt ſind, S. 532. Vervollkommnung der organiſchen Elementaranalyſe bis um 1831 S. 538.

Vervielfältigung der Bekanntſchaft mit organiſchen Subſtanzen: Unterſcheidung ähnlicher (Chevreul's Arbeiten über die Fette, von 1811 an), Zukommen neuer S. 539. Feſtſtellung der denſelben zukommenden Formeln aus den Verbindungen mit unorganiſchen Körpern und aus den Beziehungen zwiſchen verſchiedenen Subſtanzen S. 542.

Anſichten über die prineipielle Verſchiedenheit der organiſchen und der unorganiſchen Verbindungen, und über die in den erſteren anzunehmenden näheren Beſtandtheile S. 544. Zurückkommen

auf die Annahme zuſammengeſetzter Radicale (Berzelius 1816 u. 1818) S. 547; nachheriger Stillſtand dieſer Betrachtungsweiſe und Beſchränktbleiben derſelben auf ſolche Verbindungen, wie die des Cyans (Gay-Luſſac's Arbeit 1815) S. 549. Betrachtung der Atome organiſcher Subſtanzen als aus einfacheren unorganiſchen Atomen zuſammengeſetzter: Gay-Luſſac's (von 1814), Döbereiner's (von 1816 an) Anſichten und Berzelius' Widerſpruch S. 550. Geſtaltung dieſer Betrachtungsweiſe für Aether und Alkohol, und anſchließende Anſichten über die Conſtitution der ſ. g. zuſammengeſetzten Aether (Dumas und Boullay d. J. 1828) S. 552.

Erkenntniß iſomerer Verbindungen und damit gegebene Veranlaſſung, über die Conſtitution derſelben zu beſtimmteren Vorſtellungen zu kommen: Frühere Wahrnehmungen und Anſichten über die Exiſtenz ſolcher Verbindungen S. 554; ſicherer Nachweis gleicher Elementarzuſammenſetzung bei chemiſch verſchiedenen Körpern (von 1824 an) S. 559; allgemeine Anerkennung der Exiſtenz polymerer und metamerer Verbindungen (ſeit 1831) S. 562.

Dumas' Anſichten (1831 u. 1834) über die Zuſammenſetzung der Atome organiſcher Subſtanzen aus einfacheren binären S. 563. — Wiederaufnahme der Theorie der zuſammengeſetzten Radicale S. 564: Wöhler und Liebig's Benzoyltheorie (1832) S. 566; Aufſtellung der Aethyltheorie (Kane 1833; Berzelius 1833, Liebig 1834) S. 568, Aufnahme derſelben S. 562.

Ausdehnung der Radicaltheorie in der erneuten Beachtung ſäurebildender Radicale S. 573. Ausbildung dieſer Theorie um 1840 S. 576.

Beſtreitung älterer chemiſcher Lehren um 1840 S. 582.

Beſtreitung der bisher herrſchenden Lehre über die ſ. g. Hydrate und Salze ſauerſtoffhaltiger Säuren: Aeltere Anſichten über die Conſtitution dieſer Verbindungen und über die Zuſammenſetzungsverhältniſſe neutraler Salze S. 582. Erkenntniß der charakteriſtiſchen Verbindungsverhältniſſe für die drei Arten der Phosphorſäure (Graham 1833) S. 585; an ſie ſich anſchließende Betrachtungen S. 587. — Wiederaufnahme der Waſſerſtoffſäurentheorie für die Hydrate und die Salze ſauerſtoffhaltiger Säuren: Vorherrſchen der älteren Lehre über die Conſtitution dieſer Verbindungen um 1830 S. 588. Betrachtung ſauerſtoffhaltiger organiſcher Säuren als Waſſerſtoff- und mehrbaſiſcher Säuren durch Liebig und Dumas (1837) S. 592. Liebig's Anſichten über Säuren und Salze, Unterſcheidung verſchiedenbaſi-

scher Säuren und Auflösung sauerstoffhaltiger Säuren als Wasserstoffsäuren (1838) S. 594. Einfluß dieser Betrachtungsweise S. 598.

Bestreitung älterer Lehren auf Grund der Erkenntniß der Substitutionsvorgänge S. 600. Frühere Wahrnehmungen bezüglich solcher Vorgänge S. 603. Dumas' Erkenntniß der stöchiometrischen Regelmäßigkeit (1834) S. 603; seine und Laurent's Betheiligung an der Substitutionstheorie und Weiterentwickelung derselben (von 1835 an) S. 605. — Aufstellung neuer chemischer Systeme, und Beurtheilung derselben Seitens der Vertreter der älteren Lehren: Laurent's Kerntheorie (1836) S. 610; zunehmende Anwendung und Unterstützung der Substitutionstheorie S. 612; Dumas' Typentheorie und unitarische Betrachtungsweise (1839, 1840) S. 614, 616; Liebig's Stellung zu der neuen Lehre S. 611, 616, 619, 626; Berzelius' Widerspruch gegen dieselbe und Versuch, die Substitutionsvorgänge mittelst der Annahme gepaarter Verbindungen zu erklären, S. 612, 615, 619; Beharren Desselben bei der durch diese Annahme modificirten Radicaltheorie (Unterstützung der letzteren durch Bunsen's Untersuchungen über die Kakodylverbindungen) S. 624.

Bestreitung der Zulässigkeit des bisherigen chemischen Systemes überhaupt S. 626 (Laurent und Gerhardt's Thätigkeit und Stellung in der Wissenschaft S. 627).

Erinnerung an einige wichtigere Fortschritte der Chemie bis um 1858 S. 632.

Auf die Moleculär- und die atomistische Constitution Bezügliches S. 633; auf die Krystallisation Bezügliches S. 634. Allgemeineres über die Bildung und Zersetzung von Verbindungen, über Lösungen und Absorptionen S. 635.

Fortschritte der Physik, welche für die der Chemie besonders wichtig geworden sind: Auf Gase, ihr specif. Gewicht und die Diffusion Bezügliches S. 636. Untersuchungen über Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen, über die specif. Wärme starrer, über die Ausdehnung starrer und tropfbar-flüssiger Körper und die specif. Volume derselben, über Siedepunkts-Regelmäßigkeiten, über die Spannkraft und das specif. Gewicht von Dämpfen S. 637. Ueber chemische Wirkungen der Electricität und die Beziehungen der Electricitätslehre zu der Chemie S. 639. Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes S. 640; Benutzung der Circularpolarisation in der Chemie S. 641, von Flammenfärbungen und Spectralbeobachtungen für die chemische Analyse S. 642.

Fortschritte im Bereiche der analytischen Chemie überhaupt S. 645.

Gestaltung der Beziehungen der Chemie zu einigen anderen Disci-

plinen und Fortschritte in der Anwendung der ersteren auf die letzteren S. 647.

Aufzählung einiger wichtigeren Untersuchungen aus der unorganischen Chemie S. 651: über nichtmetallische Elemente und deren Verbindungen S. 651, über metallische Elemente und deren Verbindungen S. 654.

Zusammenstellung einiger wichtigeren Arbeiten aus der organischen Chemie S. 659: Definition der organischen Verbindungen S. 660. Künstliche Hervorbringung derselben aus unorganischen Verbindungen oder Elementen S. 663. Umwandlung organischer Verbindungen zu anderen im Allgemeinen S. 666, complicirter zusammengesetzter zu einfacheren S. 667, organischer Verbindungen zu anderen mit eben so vielen Kohlenstoffatomen im kleinsten Theilchen S. 671, unter Vergrößerung der Anzahl der Kohlenstoffatome S. 679. Ueber Cyanverbindungen und davon sich ableitende Körper S. 681, über organische Säuren und an sie sich anschließende Substanzen S. 683, über Alkohole und Derivate derselben S. 690, über Kohlenwasserstoffe S. 697, über organische Basen S. 700, über verschiedene andere organische Verbindungen S. 703.

Heranbildung der neueren Lehren über die chemische Constitution der Körper S. 707.

Gestaltung der Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen nach der Bestreitung der Radicaltheorie durch die Substitutionstheorie: Bezüglich solcher Atomgruppen, welche nach Art einfacher Atome in Verbindungen eintreten können, S. 706; in den zunächst der Radicaltheorie entgegengestellten Systemen: Dumas' Typentheorie, Laurent's Kerntheorie, und Beschränktbleiben des Einflusses derselben S. 709; in Kolbe's Theorie der gepaarten Radicale (1850) S. 711. Verzichtleistung auf die Erforschung der Constitution der chemischen Verbindungen in der (von 1841 an) namentlich durch Gerhardt vertretenen Unitar-Theorie; Anwendung unitarischer und synoptischer Formeln, Classification der organischen Verbindungen nach Reihen S. 712.

Fortschritte in der Betrachtung, welche Gewichte den kleinsten Theilchen von Elementen und von Verbindungen zuzuschreiben seien: Zustand des darauf bezüglichen Wissens um 1840 S. 717; Gerhardt's (1842 u. 1843) Berichtigung von dahin Gehörigem, Verdoppelung der s. g. Aequivalentgewichte von Kohlenstoff, Sauerstoff u. a., Gesetz der paaren Atomzahlen, Formulirung der Verbindungen für gleiche Volume derselben im Gas- oder Dampfzustand S. 721. Weitere Entwickelung dieser Ansichten durch Laurent (1845 u. 1846) mit Unterscheidung

der Molecular- und der Atomgewichte S. 726. Ueberwiegendes Beharren der Chemiker bei den früheren Vorstellungen und Annahmen S. 731. Bewährung der neueren Ansichten bei genauerer Untersuchung einzelner Verbindungen S. 733; Einfluß der Feststellung der berichtigten Formel des Aethers durch Williamson's Untersuchung (1850) S. 736, der Resultate bezüglich der Alkoholradicale von der Isolirung derselben durch Frankland und Kolbe (1848) an bis zu Wurtz' Darstellung der gemischten Radicale (1855) S. 740.

Verwerthung der so erlangten Erkenntniß für die Classification der chemischen Verbindungen in der Aufstellung der neueren Typentheorie: Vorbereitendes für diese S. 742; Ansichten der Vertreter der Unitar-Theorie über die innere Gliederung der kleinsten Theilchen von Verbindungen S. 745; Beziehung der letzteren auf Typen durch Hunt (1848 u. 1849) S. 749. Betrachtung des Wassers als typischer Substanz durch Williamson (1851) S. 750; Erkenntniß des Ammoniaks als solcher auf Grund der Arbeiten von Wurtz und von Hofmann (von 1849 an) S. 753; Ausbildung der Typentheorie durch Gerhardt (1852) S. 759; Annahme vervielfachter Typen zu den einfachen durch Williamson (1851), Gerhardt (1853), Odling (1854) S. 764.

Aufkommen der Vorstellungen bezüglich bestimmter Valenzen von elementaren Atomen und Atomgruppen: Aeltere Ansichten über die Vereinigungs- und die Ersetzungsverhältnisse verschiedener Substanzen S. 767. Entwickelung jener Vorstellungen durch Williamson (1851), Frankland (1852), Gerhardt (1853), Odling (1854) S. 772. Ausbildung der Ansicht, daß in den auf vervielfachte Typen bezogenen Verbindungen ein mehrwerthiger Bestandtheil das Zusammenhaltende sei, S. 780; Annahme mehrwerthiger Kohlenwasserstoffe (von 1854 an) S. 781, in mehratomigen Alkoholen wie Glycerin (Berthelot's Untersuchungen von 1853 an, Wurtz' Deutung der Resultate 1855) und Glycol (Wurtz' Darstellung des letzteren 1856) S. 782.

Ansichten darüber, ob die Beziehung der Verbindungen auf Typen wirklich Etwas über die Constitution der ersteren kennen lehre, S. 787. Zeitweise Bejahung dieser Frage und Betrachtung der Radicale als abgeschlossener näherer Bestandtheile von Verbindungen S. 788; andererseits Bestreitung dieser Vorstellung, Betrachtung der Beziehung auf Typen als eines nur formalen Hülfsmittels zur Deutung der chemischen Vorgänge, und Behauptung, daß die nämliche Verbindung auf verschiedene Typen bezogen werden könne, S. 793. Vergrößerung der Zahl der

Typen: Einführung der gemiſchten Typen und Aufſtellung des Kohlenwaſſerſtoff-Typus durch Kekulé (1857) S. 797.

Geſtaltung der Anſichten bezüglich der Verkettung der eine Verbindung zuſammenſetzenden Theile bei der Einführung der neueren Typentheorie: über die den Atomen und Atomgruppen zukommenden Valenzen und die Ausgleichung der letzteren in Verbindungen S. 803, über die den Elementen beizulegenden Atomgewichte S. 808; über die Beziehungen zwiſchen den Wirkungswerthen zuſammengeſetzter Körper und denen der Theile der letzteren S. 809.

Kolbe's Ableitung organiſcher Verbindungen von unorganiſchen, namentlich von der Kohlenſäure (1857) S. 813.

Weitergehende Betrachtungen, welche Valenzen den einzelnen Atomen und Atomgruppen zukommen, auf was die der letzteren beruhen, und wie die in einem Moleeul einer Verbindung enthaltenen Atome zuſammengehalten ſeien: Anknüpfung an die bis 1857 hierüber ausgeſprochenen Meinungen S. 817, namentlich bezüglich der Zurückführung der Valenzen von Atomgruppen auf die ihrer Beſtandtheile S. 820; Kekulé's (1857) Anſichten über die Valenz von Elementen und von Radicalen S. 824; ſeine und Couper's Vorſtellungen (1858) über die Conſtitution der chemiſchen Verbindungen S. 825. Wiederaufnahme des Verſuches, die Anordnung der Atome in den Moleeülen von Verbindungen anzugeben, S. 829. Einführung der neueren Annahmen bezüglich der Atomgewichte der Elemente, namentlich der Metalle durch Cannizzaro (1858) S. 833.

Schluß S. 840.

Einleitung.

Die Chemie ist die Lehre von der Zusammensetzung der Körper. Ihre Aufgabe ist die Erkenntniß, wie die verschiedenen Körper zusammengesetzt sind und ihre Verschiedenheit auf ungleicher Zusammensetzung beruht, wie sie zusammengesetzt werden, und welche Aenderungen ihre Zusammensetzung unter gewissen Umständen erleidet.

Bekannt ist, daß die Richtung geistiger Beschäftigung, welche als Chemie bezeichnet wurde, nicht immer die Lösung dieser Aufgabe als hauptsächlichstes Ziel sich vorgesetzt hatte, sondern während langer Zeit der Verfolgung anderer Probleme zugewendet war, für deren erfolgreiche Bearbeitung die Kenntniß der Zusammensetzung der Körper als Hülfsmittel erschien und insofern selbst angestrebt wurde. Die künstliche Erzeugung von Gold und Silber, die Umwandlung unedler Metalle in diese edlen Metalle betrachtete die Chemie als ihre eigentliche Aufgabe von der Zeit an, wo die in dem Alterthume vereinzelt dastehenden Kenntnisse chemischer Thatsachen in dem Streben nach Einem bestimmten Ziele zuerst zusammengefaßt erscheinen, bis in den Anfang des sechszehnten Jahrhunderts. Diesem Streben erst zugesellt, dann sich mehr und mehr von ihm abwendend steht von

dem erſten Viertel des ſechszehnten Jahrhunderts an bis zu der Mitte des ſiebenzehnten Jahrhunderts die Richtung, die Heilkunde auf die Chemie zu baſiren, als die die letztere beherrſchende da, und als eigentlichſte Aufgabe der Chemie wird nicht die Erkenntniß der Zuſammenſetzung der Körper an ſich betrachtet, ſondern die Verwerthung der hierauf bezüglichen Kenntniſſe für die Heilkunde, zur Gewinnung einer Grundlage und zur Gewährung von Hülfsmitteln für die theoretiſche und die practiſche Medicin. Erſt in der zweiten Hälfte des ſiebenzehnten Jahrhunderts wird die Chemie ihrer wahren Aufgabe ſich bewußt und arbeitet ſie an der Löſung derſelben, ohne ſolche fremde Ziele als die ihr eigentlich vorgeſteckten länger anzuerkennen. Und noch nicht hundert Jahre ſind es, daß in der Chemie gewiſſe fundamentale Anſichten zur Anerkennung gebracht worden ſind, welche ſeitdem nicht mehr wechſeln und diejenige Phaſe unſerer Wiſſenſchaft characteriſiren, innerhalb deren dieſelbe dann ſich ſtetiger weiter ausgebildet hat, Erweiterungen von größter Erheblichkeit, Reformen nach den verſchiedenſten Richtungen erfahrend, aber nicht mehr Reformen von ſolchem Umfang und unter ſolcher Abänderung des ganzen chemiſchen Syſtemes, daß man ſie paſſend als Revolutionen bezeichnen könnte.

Die Entwickelung der Chemie in dieſer Zeit: in den zunächſt vorausgehenden zwei Jahrhunderten, namentlich aber in der letzterwähnten Phaſe darzulegen, ſoll hier verſucht werden. Dieſe Darlegung kann indeſſen weder eine ganz auf dieſe Zeit beſchränkte ſein, noch darf ſie für dieſelbe alles Das gleich eingehend zu ſchildern und vollſtändiger anfzuzählen ſuchen, was die Ausbildung der Chemie nach ſämmtlichen einzelnen Abzweigungen bedingte und characteriſirte und was an Zuwachs von Kenntniſſen dieſer Wiſſenſchaft zu Theil wurde. — Manche der wichtigſten, noch innerhalb der hier vorzugsweiſe in Betracht zu ziehenden Zeit herrſchenden Anſichten wurzeln auf älteren Vorſtellungen, und ohne eine Kenntniß der letzteren iſt ein Verſtändniß der erſteren nicht möglich. So wenig es meine Abſicht iſt, auf die Periode der Alchemie und die der Jatrochemie in einer

zuſammenhängenderen und vollſtändigeren hiſtoriſchen Betrachtung einzugehen, ſo nothwendig iſt es, über die damals gehegten allgemeineren Anſichten bezüglich der Zuſammenſetzung der Körper einleitungsweiſe zu berichten. — Für jene, vorzugsweiſe hier zu betrachtende Zeit ſtellen ſich die Methoden der Forſchung und die Anſichten, welche bis zu dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts ganz beſonders in Geltung waren, den nachher zur Anerkennung gebrachten vielfach einander in ſolcher Weiſe gegenüber, daß wohl ſelbſt daran gezweifelt worden iſt, ob die Geſchichte der Chemie als einer Wiſſenſchaft weiter als bis zu dem eben genannten Zeitpunkt zurück zu führen ſei. Doch auch bei anderer Beurtheilung der früheren Leiſtungen und bei Anerkennung, daß ſie weſentlich die Chemie als Wiſſenſchaft auffaßten und förderten, iſt hier nicht für jene frühere und für dieſe neuere Periode die Darlegung der Anſichten und des Wechſels derſelben in gleicher Ausführlichkeit zu geben: für jene frühere Periode werde ich mehr zuſammenzufaſſen ſuchen, was ſie leiſtete und wie ſie ſpätere Fortſchritte vorbereitete; für dieſe neuere habe ich eingehender zu unterſuchen, welche Fortſchritte der Erkenntniß ſie brachte und ſich an einander reihen ließ. — Aber auch innerhalb dieſer Zeit, für welche die Entwickelung der Chemie hier hauptſächlich geſchildert werden ſoll, wird uns in erſter Linie die Betrachtung der nach einander herrſchenden allgemeineren Anſichten über die Zuſammenſetzung der Körper beſchäftigen, und auf die Beſprechung oder auch nur Erwähnung einzelner Unterſuchungen kann hier nur in ſo weit eingegangen werden, als ſie zu der Aufſtellung und Begründung, der Geltung und dann der Reform ſolcher allgemeinerer Anſichten Beziehung haben oder für ſie characteriſtiſch ſind. Es iſt davon abzuſtehen, hier eine vollſtändigere Angabe der Leiſtungen auf dem Gebiete der Chemie zu verſuchen, und der Uebelſtand iſt hinzunehmen, daß eine große Zahl von Arbeiten hier unbeſprochen und ſelbſt unerwähnt bleiben muß, die an ſich und für die Förderung des chemiſchen Wiſſens auf einzelnen Abtheilungen dieſes Gebietes von großer Wichtigkeit waren und für deren jede gilt, daß ein

Beitrag zur beſſeren Erkenntniß des Einzelnen auch die Wiſſenſchaft als Ganzes vorſchreiten läßt. Und ebenſowenig kann hier auf ausführlichere oder vollſtändigere Darlegung der Anwendungen der Chemie eingegangen werden, welche durch die Fortſchritte dieſer Wiſſenſchaft auf anderen Gebieten der geiſtigen Thätigkeit ermöglicht wurden, und des Zuſammenhanges der Chemie mit anderen Wiſſenſchaften, welche gerade in der uns vorzugsweiſe beſchäftigenden Zeit, was die Zahl der Berührungsſtellen und die Innigkeit der Beziehungen betrifft, ſtetig zugenommen hat.

Die Entwickelung der Chemie bis gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts.

Bei den Völkern des Alterthums, an deren Wissen sich später wesentlich das der Abendländer anschloß: bei den Griechen und bei den Römern finden wir empirische Kenntniß zahlreicher chemischer Thatsachen, aber ohne Zusammenfassung derselben in der Benutzung zur Aufstellung einer theoretischen Ansicht oder in dem Streben, eine gewisse Aufgabe zu lösen. Die damals bekannten chemischen Thatsachen waren auf dem Gebiete der Technik und der Pharmacie erworben; welche durch Zufall, welche durch mehr absichtlich angestellte Experimente erkannt waren, ist größtentheils ungewiß. Die Experimentirkunst war wenig ausgebildet; wissenschaftlich Strebende wandten sich vorzugsweise der Speculation zu, und benutzten zur Erkenntniß dessen, was die Erfahrung lehre, mehr die Beobachtung: die Beachtung des dem Wißbegierigen ohne Einwirkung des Letzteren auf das zu Constatirende sich Bietenden, als die Anstellung von Versuchen: das bewußte Hervorbringen und Abändern der Umstände, unter welchen etwas zu Constatirendes sich zeigt. Ob Einzelne unter den griechischen Forschern auf dem Wege experimentalen Arbeitens weiter vorgedrungen seien; ob die so erlangten Resultate einen Theil des als Magie bezeichneten Geheimwissens ausmachten; ob darunter auch die Chemie Betreffendes enthalten sein mochte: solche Fragen aufzuwerfen bieten einzelne Stellen in Schriftstellern des Alterthums allerdings Anlaß, aber zu ihrer Beantwortung fehlen uns die Anhaltspunkte.

Eine Aufzählung der chemischen Thatsachen, von welchen die

Alten Kenntniß hatten, eine Erörterung, wie dieſe Kenntniß vereinzelter Thatſachen auch eine mehr oder weniger beſchränkte war, iſt hier nicht zu geben. Einzugehen iſt hier auch nicht auf die Beſprechung der ſpärlichen Angaben, welche den Beſitz von Mitteln andeuten, die Zuſammenſetzung einiger Gemiſche (den Gehalt ſilberhaltigen Goldes an beiden Metallen z. B.) zu beurtheilen; nicht auf die der erſten Spuren von Wahrnehmungen über die gegenſeitige Einwirkung gelöſter Subſtanzen (von Metallſalzen z. B. und Granatäpfelſaft oder Aehnlichem) noch auf die der Bekanntſchaft mit einigen chemiſchen Operationen (der Cupellation und Cämentation, der Deſtillation in roheſter Form z. B.), welche ſpäter auf beſchränkterem Felde oder ausgedehnterem Gebiete zu wichtigen Hülfsmitteln geworden ſind, die Zuſammenſetzung der Körper zu erforſchen. Allzu dürftig ſind ſolche Angaben uns erhalten, und allzu beſchränkt waren auch wohl die Kenntniſſe, auf welche ſie ſich beziehen, als daß hier bei ihnen zu verweilen wäre.

Der Spärlichkeit der Kenntniſſe und der Angaben bezüglich des chemiſchen Verhaltens und der chemiſchen Prüfung der verſchiedenen Subſtanzen entſpricht, daß damals die Körper viel mehr nach den äußeren Eigenſchaften, der Herkunft und Benutzung unterſchieden wurden, als nach den chemiſchen; die Nichtbeachtung der letzteren ließ bald ganz verſchiedene, aber äußerlich ähnliche und ähnlicher Verwendung fähige Subſtanzen mit demſelben Namen benennen, bald derſelben Subſtanz, wenn in verſchiedener Art erhalten, verſchiedene Namen beilegen, bald die Benennung für eine gewiſſe Subſtanz auch noch auf aus ihr durch vollſtändige chemiſche Veränderung hervorgehende Körper übertragen. Daher die Verwirrung und Undeutlichkeit in der Nomenclatur ſchon im Alterthum bekannter Körper, und die Unſicherheit, was gewiſſe Benennungen eigentlich bedeuteten. Der Begriff eines beſtimmten, durch ſein chemiſches Verhalten als eigenthümlich characteriſirten Körpers exiſtirte damals nicht, ſo wenig wie der der chemiſchen Zuſammenſetzung. Wo chemiſch Zuſammengehöriges zuſammengeſtellt iſt, bot die Aehnlichkeit äußerer

Eigenſchaften, des Vorkommens oder der Gewinnung oder der techniſchen Verwendung Anlaß, nicht eine Ahnung der Aehnlichkeit des chemiſchen Beſtandes. So wurden im Alterthume die ſtarren Metalle nach der Aehnlichkeit der äußeren Eigenſchaften als zuſammengehörig betrachtet, ſo nach der techniſchen Verwendbarkeit verſchiedene ſchwefelſaure Salze unter derſelben Benennung zuſammengefaßt, ſo die natürliche Soda und die künſtlich dargeſtellte Pottaſche als zuſammengehörig erkannt. Die Beachtung der Aehnlichkeit in der Löslichkeit und dem äußeren Ausſehen war es wohl, die außer dem Kochſalz noch andere Subſtanzen als Salz bezeichnen ließ (ſo bei Ariſtoteles die aus Pflanzenaſchen-Lauge gewonnene Pottaſche, bei Dioscorides und Plinius die Soda; und aus Geſtein ausgewittertes alumen iſt dem Letzteren salsugo terrae); alles Salz ſtammt nach Plinius aus einer Löſung. Wohl zu beachten ſind dieſe erſten Hinneigungen zu chemiſcher Claſſification, aber auch die Beſchränkung derſelben in jener Zeit auf die äußerlichſten Anhaltspunkte; wo Farbe u. a. eines aus einer Löſung ſich ausſcheidenden Körpers in größerem Gegenſatze zu den Eigenſchaften des gemeinen Salzes ſtehen, kommen andere Bezeichnungen in Anwendung: als Schlamm (limus) wird bei Plinius aus Grubenwaſſern ſich in bläulichen glasglänzenden Kryſtalliſationen ausſcheidender Vitriol bezeichnet.

Hingewieſen wurde ſoeben darauf, daß es bei den Alten an der Erfaſſung des Begriffes: chemiſche Zuſammenſetzung fehlt. Es war weniger ein Erkennen der Analogie in der Zuſammenſetzung, als ein Verkennen des Unterſchiedes in derſelben, was in mehreren Fällen chemiſch ähnlich zuſammengeſetzte Körper mit derſelben Bezeichnung belegen ließ. Es fehlte die klarere Vorſtellung des Ueberganges eines Körpers in einen anderen durch Veränderung der Miſchung, und allgemein der Exiſtenz einfacherer Körper und zuſammengeſetzterer Subſtanzen, welche aus den erſteren — ſie noch, wenn auch nicht unmittelbar ſichtbar, in ſich enthaltend — entſtehen und beſtehen. — Wohl verſucht könnte

man allerdings sein, das, was Aristoteles über die Mischung der Stoffe lehrte, als den Ausdruck weit vorgeschrittener Erkenntniß der Existenz chemischer Verbindungen und des Verhältnisses der Verbindungen zu ihren Bestandtheilen zu deuten. Als hierauf beziehbar erscheinen uns jetzt die Aussprüche dieses Philosophen: eine Mischung sei eine solche Verbindung von zwei oder mehreren Stoffen, in welcher weder der eine noch der andere untergehe noch auch beide unverändert zusammensein, sondern in welcher vielmehr aus ihnen ein drittes Gleichtheiliges werde; in der Mischung zweier Stoffe sei keiner von beiden mehr als solcher, mit seinen ursprünglichen Eigenschaften, vorhanden, und seien beide nicht blos in unsichtbar kleinen Theilen vermengt, sondern sie seien durchaus in einen neuen Stoff übergegangen, in welchem sie nur noch der Möglichkeit nach enthalten seien, soferne sie aus ihm wieder ausgeschieden werden könnten. Aber diese Aussprüche stehen bei Aristoteles da ohne jede nähere Beziehung zu dem, was die Erfahrung über die Verschiedenartigkeit der Körper und die Beziehungen zusammengesetzterer Substanzen zu den in ihnen enthaltenen Bestandtheilen unter einem Gesichtspunkte lehren könnte, der als ein chemischer zu bezeichnen wäre. Sie treten auch ganz zurück gegen die Betrachtung der verschiedenen Zustände der Materie von einem Standpunkte, welchen wir dem physikalischen vergleichen können: gegen die Lehre von den vier Elementen, die sich so lange in Ansehen erhielt und auf die Beantwortung von Fragen, deren Erörterung zur Ausbildung der Chemie wesentlich beitrug, noch über das Mittelalter hinaus Einfluß ausübte. Es ist weniger die Verschiedenheit der Körper an sich, als die der Zustände der Körper — der Aggregatzustände und des Einflusses der Temperatur auf dieselben —, welche in des Aristoteles Lehre von den vier Elementen Betrachtung und Ausdruck gewann. Die an sich eigenschaftslose Materie erhält bestimmte Gestalt durch ihr hinzukommende Eigenschaften; die Grundeigenschaften, welche Aristoteles für alles Körperliche oder Tastbare hervorhebt, sind physikalische, nämlich das Trocken- oder Feucht-, d. i. Fest- oder Flüssigsein, das

Warm- oder Kaltsein; die vier Elemente, welche er als die Bestandtheile der Körper hinstellt, sind nicht Elemente im neueren Sinne, nicht unzerlegbare Substanzen, welche in den Körpern empirisch nachweisbar vorhanden sind oder als materiell darin enthalten anzunehmen seien, sondern Träger gewisser Grundeigenschaften der Materie. In diesem Sinne, und da nach seiner Annahme jedem Elemente zwei der genannten Fundamentalqualitäten zukommen, ist die Erde als der Inbegriff des Festen trocken und kalt, das tropfbar-flüßige Wasser kalt und feucht, die Luft oder der Dampf feucht und heiß, das Feuer heiß und trocken; in diesem Sinne entstehen aus diesen vier Elementen — Grundzuständen der Materie — alle übrigen Körper und sind die Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften bedingt durch das Verhältniß, in welchem jene Elemente in ihnen zusammengetreten sind, so daß der Zustand des in einem Körper vorherrschenden Elementes: was dem letzteren an Eigenschaften zukommt, das an dem Körper selbst Hervorstechende ist.

Unter dem Einfluß einer derartigen Anschauungsweise, welche die Betrachtung der Verschiedenheiten der Körper in die der verschiedenen Zustände concentrirte, mußte bald die Ansicht durchdringen, die Eigenschaften Einer Art Materie können so abgeändert werden, daß ein ganz anderer Zustand der Materie, ein anderer Körper resultirt. Auch der empirischen Erkenntniß, wie die Kälte erstarrend und härtend wirkt, entspricht Plinius' Aeußerung über den Bergkrystall: derselbe entstehe aus Feuchtigkeit nicht durch Wärme sondern durch Kälte, der strengste Frost lasse ihn sich bilden, und daß er eine Art Eis sei, sei gewiß. Die Verwandlung von Luft in Wasser, wie auch die umgekehrte, wird bei Plinius ebenso als etwas in der Natur, z. B. bei der Wolkenbildung, unzweifelhaft vor sich Gehendes hingestellt. Uebergänge ganz verschiedener Körper in einander erschienen damals als möglich, welchen gegenüber die Umwandlung wirklich ähnlicher Körper in einander — die später so lange angestrebte der unedlen Metalle in edle z. B. — als etwas weit weniger Wunderbares dasteht. Auf den ganzen Zeitraum,

während deſſen die künſtliche Erzeugung von Gold und Silber als möglich betrachtet wurde, erſtreckte ſich der Einfluß der Lehre des Ariſtoteles von den vier Elementen.

In der Bearbeitung der Frage, auf was die künſtliche Erzeugung edler Metalle beruhe und wie ſie zu bewirken ſei, bildete ſich die Chemie zuerſt aus. Die Beſchäftigung mit dieſer Aufgabe ließ gewiſſe Kenntniſſe und Anſichten zu einer Abtheilung des Wiſſens zuſammenfaſſen, welche frühe ſchon als Chemie bezeichnet wurde und welche ſich zu dem ſpäter mit demſelben Namen bezeichneten Theile der Naturwiſſenſchaft klärte und erweiterte. Bis zu dem Ende des fünfzehnten Jahrhunderts wird die Chemie vor Allem in jener Richtung, als Alchemie', aufgefaßt und bearbeitet.

Der Glaube an die Möglichkeit, Gold und Silber künſtlich entſtehen zu laſſen, namentlich durch Umwandlung unedler Metalle in die eben genannten, ſcheint aus Verwechslungen und Mißdeutungen hervorgegangen zu ſein: der Verwechslung der Abſcheidung edler Metalle aus Materialien, die nicht unmittelbar den Gehalt an denſelben erkennen laſſen, mittelſt gewiſſer Operationen mit der Hervorbringung dieſer Metalle durch dieſe Operationen; der Mißdeutung experimental erlangter Reſultate, wie die Eigenſchaften eines Metalles durch Behandlung mit gewiſſen Subſtanzen abgeändert werden können. Es iſt noch nicht mit einiger Sicherheit darüber entſchieden, wo und wann dieſer Glaube und die Beſchäftigung mit der Aufgabe, das als möglich Betrachtete zu realiſiren, aufgekommen ſind. Die meiſten Indicien weiſen auf Aegypten hin und auf eine frühe Zeit: in den erſten Jahrhunderten unſerer Zeitrechnung ſcheint dort bereits dieſe Aufgabe bearbeitet worden zu ſein. Beſſer bezeugt iſt, daß im fünften Jahrhundert von der Metallveredlung als von etwas Bekanntem bereits die Rede iſt; daß in der erſten Hälfte des vierten Jahrhunderts ſchon das Wort Chemie vor-

kommt, welches später wenigstens für die Bezeichnung der Erkenntniß, wie Gold und Silber künstlich zu machen seien, allgemein gebraucht wurde. Und wohl in einer noch etwas früheren Zeit beginnt eine Reihe von Schriftstellern, welche diese Erkenntniß zum Gegenstande zahlreicher Aufsätze machten. Eine Aufzählung dieser Schriftsteller, eine ausführlichere Besprechung des Inhalts der unter ihren Namen uns zugekommenen alchemistischen Aufsätze ist hier nicht zu geben. Ueber die persönlichen Verhältnisse und die Zeit der Schriftsteller hat man meistens lediglich Vermuthungen, und sicherer erscheint nur, daß mindestens alle die früheren unter ihnen durch Geburt oder Bildung Aegypten angehört haben. Die Aufsätze selbst sind fast durchweg räthselhaft; aber daß in ihnen die künstliche Erzeugung von Gold und Silber behandelt wird, auf sie bezügliche angebliche Versuche berichtet werden und eine in meist unverständlichen Vorschriften sich aussprechende experimentale Richtung vertreten ist, lassen sie erkennen. Als allgemeinere Aufgabe, welche bearbeitet wurde und deren Bearbeitung chemische Kenntnisse zusammenfassen ließ, steht in jener Zeit die Metallveränderung und namentlich die Metallveredlung da; man versuchte diese Aufgabe zu lösen durch Abänderung der Eigenschaften der unedlen Metalle, namentlich durch Mittheilung der Farbe eines edlen Metalles an dieselben. Die Unverständlichkeit der in diesen Aufsätzen gebrauchten Nomenclatur und daß in ihnen unzweifelhaft Fictionen als Erprobtes hingestellt werden, erschwert die Gewinnung eines Urtheils darüber, welchen Zuwachs an empirischen Kenntnissen die Chemie etwa dieser frühesten Zeit der Alchemie verdankt. Das Wichtigste in dieser Beziehung ist die Ausbildung der Destillation, welche mit Benutzung relativ vervollkommneter Apparate mindestens im vierten Jahrhundert bekannt war. Auf Anderes, bessere Kenntniß einzelner Thatsachen Betreffendes ist in der vorliegenden Schrift nicht einzugehen; kurz mag hier nur, anknüpfend an eben Gesagtes bemerkt werden, daß außer der, bereits den Alten bekannt gewesenen Gelbfärbung des Kupfers durch gewisse (zinkhaltige) Substanzen auch die Weißfärbung desselben Metalles

durch gewiſſe (arſenhaltige) Subſtanzen bekannt war, und beide Färbungen für die Beſchäftigung mit Metallveredlung beſonders wichtig geweſen zu ſein ſcheinen. Wenig im Ganzen bietet ſich für die Entſcheidung, ob und welche wichtigeren Thatſachen und Präparate damals etwa als neue bekannt waren, Dem, welcher nicht auf Vermuthungen und kühne Deutung einzelner Ausdrücke ſich verlaſſen mag; und auch in theoretiſcher Beziehung läßt ſich ein erheblicher Fortſchritt in den Anſichten über die Zuſammenſetzung der Körper, oder auch nur eine weſentliche Abänderung oder weitere Ausbildung derſelben, nicht conſtatiren. Die alchemiſtiſchen Behauptungen und Beſtrebungen jener Zeit entſprechen noch ganz der Anſicht, die in des Ariſtoteles Lehre ihren Ausdruck gefunden hatte: daß dieſelbe Grundmaterie, nur mit verſchiedenen Eigenſchaften ausgeſtattet, das ausmache, was wir verſchiedene Körper nennen. Daß Eigenſchaften eines Metalles abgeändert werden können, war erkannt; die Abänderung aller Eigenſchaften eines Metalles, ſo daß ein ganz anderes als das urſprünglich angewendete zum Vorſcheine komme, wurde als möglich betrachtet. Schriftſteller aus der jetzt in Rede ſtehenden Zeit, welche zu den früheſten und anerkannteſten Autoritäten der Alchemie gezählt wurden, ſprechen von der Verwandlung der Metalle als einer Umbildung der Form der Materie, vergleichbar der Bearbeitung von Stein oder Holz zu beſtimmten Gegenſtänden ohne daß bei der künſtlichen Anfertigung der letzteren die Materie ſelbſt gemacht wird; und in ganz ähnlicher Weiſe wurde die Metallverwandlung, nicht wie wir ſie jetzt auffaſſen müßten, als die Ueberführung einer einfachſten Art Materie in eine andere, ſondern als die Abänderung der die Grundmaterie in gewiſſer Form hinſtellenden Eigenſchaften, noch im Mittelalter aufgefaßt.

Eine auf dem Gebiete der Chemie verſuchte und die Anſichten der Chemiker bezüglich der Zuſammenſetzung der Körper während längerer Zeit beherrſchende Ausbildung der Lehre des Ariſtoteles über die Urſache der Verſchiedenheit der Körper findet ſich zunächſt bei den Arabern.

Darüber, wann und wo die Araber zuerst sich mit Chemie in der Richtung als Alchemie zu beschäftigen begannen, ist nichts Sicheres bekannt; wahrscheinlich ist es, daß ihnen in Aegypten nach der Eroberung dieses Landes (640) zuerst Bekanntschaft mit diesem Zweige des Wissens und Forschens zukam. Die ältesten Zeugnisse für solche Beschäftigung der Araber sind uns in Schriften enthalten, als deren Verfasser ein Angehöriger jenes Volkes gilt, welcher bei den Abendländern, unter Abkürzung und Abänderung des arabischen Namens, als Geber bezeichnet wurde. In dem achten Jahrhundert soll er gelebt haben; Zuverlässiges ist über ihn nicht bekannt, und der Inhalt seiner Schriften nur aus lateinischen Uebersetzungen derselben, bezüglich deren Anfertigung, und wie weit sie Geber's Aussprüche treu wiedergeben, uns auch genauere Kenntniß mangelt. In diesen Schriften faßt Geber, wie er in der wichtigsten derselben (der in den Uebersetzungen als Summa perfectionis magisterii bezeichneten) selbst angiebt, zusammen, was in noch älteren Büchern über die Metallverwandlung gelehrt war.

Die Metallverwandlung und speciell die Abänderung der unedlen Metalle zu edlen ist die Aufgabe der Wissenschaft, über welche Geber schreibt; dazu, diese Aufgabe zu lösen, dient die Kenntniß gewisser Substanzen und Operationen; die Ansicht, daß diese Aufgabe lösbar sei, beruht auf einer Vorstellung von der Zusammensetzung der Metalle. Nach diesen beiden Richtungen hin: der practisch-chemischen und der theoretisch-chemischen, enthalten Geber's Schriften deutlichere Angaben, als irgend welche aus noch früherer Zeit uns zugekommene.

Sachkundig weiß Geber mittelst der dem Chemiker wichtigsten Operationen: des Auflösens, des Filtrirens, des Krystallisirens und des Fällens, des Destillirens und des Sublimirens aus gegegebenen Körpern neue hervorzubringen oder weniger reine zu reinigen. Materialien, wie Vitriol, Alaun, Salpeter, Salmiak werden von ihm neben den schon früher allgemeiner bekannten Körpern zur Darstellung neuer Substanzen benutzt. Die Kenntniß der Salpetersäure und daraus zu bereitenden Königswassers,

vielleicht ſchon der Schwefelſäure findet ſich bei ihm; die Darſtellung einer ziemlichen Anzahl von Metallverbindungen, wie dieſe durch Behandlung von Metallen mit Säuren, mit Schwefel u. a. erhalten werden können, wird bei ihm gelehrt; Queckſilberoxyd und Queckſilberſublimat ſind ihm bekannt und manche andere Präparate, deren vollſtändigere Aufzählung hier nicht zu geben iſt.

Denn wichtiger für uns, als die detaillirtere Kenntnißnahme von den practiſchen Erfahrungen, die damals bereits gemacht waren, iſt die Erinnerung an die in Geber's Schriften dargelegte Theorie über die Zuſammenſetzung der Metalle: an die erſte Theorie, welche von der Chemie darüber aufgeſtellt worden iſt, wie die Verſchiedenheit der Glieder einer gewiſſen Claſſe von Körpern auf ungleicher Zuſammenſetzung derſelben beruhe. An die Ariſtoteliſche Lehre ſchließt ſich dieſe Theorie noch an: Die Ariſtoteliſchen Elemente werden noch anerkannt, und zwar jetzt, wie es auch ſpäter öfters geſchehen, mehr in dem Sinne diſcreter entfernteſter Beſtandtheile, als Dies wohl der urſprünglichen Lehre des Stagiriten entſpricht; aber angenommen wird auch, daß dieſe Elemente Subſtanzen zu bilden vermögen, welche mit einander ſich vereinigend in Dem, was reſultirt, forteriſtiren und Beſtandtheile von Verbindungen in chemiſchem Sinne abgeben. Für di Metalle wird die Anſicht entwickelt, daß ſie im Weſentlichen Verbindungen aus denſelben zwei Grundbeſtandtheilen ſeien, deren einer als Queckſilber, der andere als Schwefel bezeichnet wird. Nicht auf einem, den Kern dieſer Lehre präcis angebenden Ausſpruche jener frühen Zeit fußen wir, ſondern den Eindruck der oft unbeſtimmten Darlegungen Geber's auf uns geben wir wieder, wenn wir ſagen, daß man für beſonders characteriſtiſche Eigenſchaften der Metalle oder der Mehrzahl derſelben ſolche Subſtanzen als Träger dieſer Eigenſchaften angenommen habe, an welchen die letzteren in hervorſtechendſter Weiſe ſich zeigen: als Träger der Dehnbarkeit, der Schmelzbarkeit, des Glanzes das ſchmiegſame flüſſige glänzende Queckſilber, wie als Träger der Veränderlichkeit durch Feuer den der Einwirkung des Feuers

vorzugsweiſe leicht unterliegenden Körper, den Schwefel. Beſtimmter als darüber, auf welche Vorſtellung hin man die Subſtanzen, welche als Queckſilber und Schwefel benannt ſind, als Grundbeſtandtheile in den Metallen angenommen habe, ſind die Aeußerungen Geber's darüber, daß und wie die Metalle aus dieſen Subſtanzen zuſammengeſetzt ſeien. Die Verſchiedenheit der Metalle beruhe darauf, daß ſie dieſe zwei Grundbeſtandtheile in verſchiedenem Verhältniß und in ungleichem Grade der Reinheit oder mit etwas unter ſich abweichenden Eigenſchaften begabt in ſich enthalten. Was als Queckſilber und was als Schwefel bezeichnet in den verſchiedenen Metallen enthalten ſei, könne reiner oder unreiner, feiner oder gröber, mehr oder weniger fix, auch verſchiedenfarbig ſein; die edlen Metalle, das Gold und das Silber, ſeien reich an reinem Queckſilber und enthalten reineren Schwefel, das erſtere weißen und das letztere rothen; in den anderen Metallen ſeien die Grundbeſtandtheile weniger rein, gröber, der Schwefel auch von verſchiedener Färbung. Die Metallverwandlung beruhe auf der Abänderung des Verhältniſſes der Grundbeſtandtheile und auch auf der Abänderung der Eigenſchaften der letzteren. Was in dieſen Anſichten für die Entwickelung der Chemie Wichtigkeit hat, iſt der Gedanke, daß die Eigenſchaften der hier in Betracht genommenen Körper bedingt ſein ſollen durch die Art und das Verhältniß der in ihnen enthaltenen Beſtandtheile: nicht etwa nur im Allgemeinen wird ausgeſprochen, daß die edlen Metalle den als Queckſilber, die unedlen den als Schwefel bezeichneten Beſtandtheil in größerer Menge enthalten, ſondern namentlich auch für das chemiſche Verhalten wird Erklärung desſelben aus dem Gehalt an einem gewiſſen Beſtandtheil verſucht; ſo z. B. für das ungleiche Verhalten der verſchiedenen Metalle zu Queckſilber daraus, daß nur ſelbſt ſchon an Queckſilber reichere ſich leichter mit Queckſilber vereinigen, oder für das verſchiedene Verhalten der Metalle bei Einwirkung des Feuers daraus, daß die an Schwefel, dem als Träger der Verbrennlichkeit angenommenen Beſtandtheil, reicheren Metalle ſich vorzugsweiſe bei jener Einwirkung verändern.

Wie ſolche Anſichten in's Einzelne entwickelt wurden, wie der Annahme von Beſtandtheilen, welche Träger gewiſſer und namentlich auch chemiſcher Eigenſchaften ſeien, das Zurückgreifen auf die Ariſtoteliſchen Elemente auch behufs der Erklärung einzelner chemiſcher Vorgänge beigeſellt war, beſpreche ich nicht eingehender. Die Erinnerung an die Annahme jener Beſtandtheile war hier nöthig, danach wie dieſe Annahme lange Zeit hindurch unverändert und ſpäter noch umgebildet und erweitert die Vorſtellungen der Chemiker beherrſchte; aber eine ausführlichere Erörterung iſt hier nicht nöthig, ſofern der Einfluß jener Anſichten für die Zeit ein erloſchener iſt, innerhalb deren die Entwickelung der Chemie genauer zu betrachten die Hauptaufgabe des vorliegenden Buches iſt.

Während längerer Zeit kommt den chemiſchen Kenntniſſen, wie ſie in Geber's Schriften zuſammengefaßt ſind, keine erhebliche Vermehrung zu. Die hier ausgeſprochenen Anſichten haben ungeändert Geltung für Diejenigen unter den Arabern, welche ſich nach dem achten Jahrhundert mit Chemie beſchäftigten; ſie bleiben in Geltung für die Abendländer, bei welchen bereits im dreizehnten Jahrhundert die Beſchäftigung mit Chemie in der Richtung als Alchemie eine verbreitete iſt. Fehlt uns auch genauere Kenntniß darüber, auf welchen Wegen und durch welche Perſonen die Bekanntſchaft mit der Alchemie für die Bewohner des chriſtlichen Abendlandes vermittelt wurde, ſo zeugt doch die Uebereinſtimmung der Auffaſſung dieſes Gegenſtandes mit der bei den Arabern dargelegten, es zeugt die häufige Bezugnahme auf arabiſche Autoritäten dafür, daß auch auf dieſem Gebiete die Abendländer Das, was man wußte oder zu wiſſen glaubte, den Arabern verdankten. Die hervorragendſten Geiſter des dreizehnten Jahrhunderts wenden der Chemie Beachtung zu; der Deutſche Albert von Bollſtädt (1193—1280), um ſeines vielſeitigen Wiſſens willen Albert der Große genannt, und der Engländer Roger Bacon (1214—1294 etwa), welcher ſo ſelbſtſtändige Anſichten über die Betreibung und die Ausſichten

der Naturwiſſenſchaften ausgeſprochen hat, erörtern die Metallverwandlung und auf was ſie ſich gründe; Raymund Lull aus Majorca (1235—1315) ſoll, wie früher allgemeiner als jetzt geglaubt wurde, neben allen ſeinen anderen kirchlichen und wiſſenſchaftlichen Beſtrebungen auch mit Alchemie ſich beſchäftigt haben, und Arnald von Villanova (1235 o. 1248—1312 o. 1314), aus Catalonien oder Süd-Frankreich gebürtig, war nicht nur als Arzt ſondern auch wegen ſeiner Kenntniſſe in der Alchemie und ſeiner Schriften über dieſelbe hochberühmt; eine Anzahl anderer, mehr oder weniger ſonſt noch bekannter Männer wird genannt, welche in jener Zeit über Alchemie geſchrieben haben oder geſchrieben haben ſollen. Ueber der alchemiſtiſchen Literatur jener Zeit ſchwebt eine gewiſſe Unſicherheit; bezüglich einer größeren Zahl von Schriften, welche als den hier genannten Männern, als Anderen zugehörig Verbreitung fanden und Anſehen genoſſen, iſt es zweifelhaft, ob ſie wirklich von Denſelben verfaßt ſind, und bezüglich einzelner läßt ſich kaum mehr beſtreiten, daß ſie Producte ſpäterer Zeit und jenen Celebritäten nur untergeſchoben ſeien. Die eben hervorgehobene Unſicherheit, der frühere Irrthum in der Beilegung von Schriften an Solche, die ſie nicht verfaßt hatten, die jetzt noch vorhandene Schwierigkeit der Beurtheilung beruht vielfach darauf, wie das Wiſſen der hervorragendſten Repräſentanten des dreizehnten Jahrhunderts auch auf dieſem Gebiet ein unſelbſtſtändiges war und ſich in der Hauptſache auf die Aneignung anerkannter früherer Lehren beſchränkte; die Reproduction dieſer Lehren als das Weſentliche des Inhaltes abgebend iſt vielen Schriften jener Zeit gemeinſam, und wie ſie hierin übereinſtimmen erſchwert die Entſcheidung, welche von dieſen Schriften älter und welche neuer, welche den für ſie als Verfaſſer Angegebenen wirklich zuzuſprechen ſeien und welche nicht. Hier iſt nur zu bemerken, daß die, den geiſtig Bedeutendſten unter Denjenigen, welche im dreizehnten Jahrhundert über Chemie geſchrieben haben, unzweifelhaft zugehörigen Schriften zwar nicht erhebliche experimentale Arbeiten, wohl aber die Anerkennung nachweiſen, daß die künſt-

liche Erzeugung edlen Metalles möglich sei. Diese Anerkennung fehlt damals nie, äußert sie sich auch bei Verschiedenen etwas ungleich; sie fehlt nicht bei Albert dem Großen, wenn Dieser auch in seiner Schrift de rebus metallicis et mineralibus zurückhaltender ist, mehr die Ansichten Anderer wiedergiebt als seine eigene Ueberzeugung ausspricht, und selbst die Dunkelheit einzelner alchemistischer Lehren nicht verkennt und auf Täuschungen in den angeblichen praktischen Resultaten der Alchemisten aufmerksam macht; sie tritt entschiedener bei Anderen hervor, wie z. B. bei Roger Bacon in den kleineren alchemistischen Tractaten Desselben und in dem Opus tertium, wo er geradezu diese Bereitung der edlen Metalle unter die Aufgaben zählt, durch deren Lösung die praktische Alchemie sich nützlich machen könne. Ganz unfruchtbar bleibt noch die von Bacon ausgesprochene Ansicht, neben der praktischen Alchemie gebe es auch eine speculative, welche letztere ihm als ein Theil der Naturwissenschaft vorschwebt, der sich mit allen leblosen Körpern und namentlich der Entstehung derselben aus den Elementen zu befassen habe. — Mit der Anerkennung des Strebens, die Metallveredlung durch die Darstellung eines als Elixir oder Stein der Weisen bezeichneten Mittels zu bewirken, verbindet sich jetzt, deutlicher ausgesprochen als früher, selbst bei Männern von solchem Scharfblick wie Roger Bacon, der unbeschränkte Ausdruck des Glaubens daran, daß jenes Mittel auch heilkräftig wirke, daß auf chemischem Wege ein Präparat darzustellen sei, welches den Menschen Gesundheit und Verlängerung des Lebens auf Jahrhunderte sicheren könne.

Als die eigentliche Aufgabe der Chemie wird immer noch, wie bei den Arabern, die künstliche Hervorbringung der edlen Metalle aus unedlen betrachtet, und unverändert gelten auch die Ansichten, welche Geber und seinen Landsleuten die Lösung dieser Aufgabe als möglich erscheinen ließen. Die alchemistischen Schriftsteller des dreizehnten Jahrhunderts wiederholen die Lehre, daß die Metalle aus Quecksilber und Schwefel bestehen, und die Angaben der Araber darüber, wie diese Bestandtheile in den verschiedenen Metallen nach ungleichem Verhältniß, mit un-

gleichem Grade der Reinheit u. ſ. w. enthalten ſeien; anerkannt wird dabei auch noch die Ariſtoteliſche Lehre über die Urſache der Verſchiedenheit der Körper, und zwar ſo — dürfen wir ältere Auffaſſungen durch neuere Ausdrucksweiſe erläutern —, daß die Ariſtoteliſchen Elemente als die entfernteren, Queckſilber und Schwefel als die näheren Beſtandtheile der Metalle betrachtet werden. Ein ſolcher Zwieſpalt der Lehrmeinungen exiſtirte damals noch nicht, wie er ſpäter eintrat, als die Phyſiker noch an die Ariſtoteliſchen Elemente, die Chemiker nicht mehr an dieſe, ſondern nur an gewiſſe, als Principien bezeichnete chemiſche Grundbeſtandtheile der Körper glaubten; bei einem und demſelben Gelehrten (bei Albert dem Großen z. B.) werden für die Erklärungen des phyſikaliſchen Verhaltens der Körper vorzugsweiſe die Ariſtoteliſchen Elemente, für die Erklärungen des chemiſchen Verhaltens vorzugsweiſe die chemiſchen Grundbeſtandtheile in Betracht gezogen, ohne daß jedoch eine conſequente Scheidung dieſer beiden Erklärungsweiſen nach der einen und nach der anderen Richtung hin vorhanden wäre. Selbſt über die Claſſe der Metalle hinaus werden in dieſer oder einer nahekommenden Zeit ſchon Queckſilber und Schwefel als die chemiſchen Beſtandtheile der Körper genannt; in dem, dem Raymund Lull zugeſchriebenen Testamentum wird gelehrt, daß jeglicher Körper, substantialiter aus den vier (Ariſtoteliſchen) Elementen zuſammengeſetzt, aus Queckſilber und Schwefel beſtehe.

Wir verweilen hier nicht in längerer Betrachtung der Zeit vom dreizehnten Jahrhundert bis gegen das Ende des fünfzehnten, in welcher die Alchemie mehr und mehr an Verbreitung aber kaum in Erweiterung des mit ihr verwachſenen chemiſchen Wiſſens zunahm. Nicht die Geſchichte der Alchemie iſt hier zu geben, ſondern nur an Das im Allgemeinen zu erinnern, was während der Zeit, wo die Chemie ausſchließlich in der Richtung als Alchemie gepflegt wurde, bezüglich der Zuſammenſetzung der Körper gelehrt und geglaubt wurde.

Eine Erweiterung dieser Lehren bildet sich gegen das Ende des fünfzehnten Jahrhunderts aus. Solche Träger chemischer Eigenschaften, wie man sie unter der Bezeichnung Quecksilber und Schwefel als Grundbestandtheile der Metalle angenommen hatte, nimmt man auch in anderen Körpern zur Erklärung des chemischen Verhaltens derselben an; den zwei eben genannten Grundbestandtheilen gesellt man noch einen dritten hinzu, und was man unter den beiden ersteren versteht ändert sich etwas. Diese Erweiterung der Ansichten über die chemische Grundmischung der Körper scheint sich langsam vorbereitet zu haben. Eines, wenn nicht dem dreizehnten, doch wohl dem vierzehnten Jahrhundert angehörigen Ausspruches, daß Quecksilber und Schwefel die Grundbestandtheile aller Körper und nicht nur der Metalle seien, wurde soeben gedacht. Andererseits geht ebensoweit die Bezeichnung „Salz" für das Feuerbeständige in einigen Körpern zurück, und jetzt noch erinnern uns einzelne, nicht ganz außer Gebrauch gekommene Benennungen an die ältere Bedeutung jener Bezeichnung, wie z. B. die bereits in jener Zeit sich findende des bei dem Calciniren des Weinsteins Feuerbeständigen als Sal tartari; bei einem an das Ende des vierzehnten Jahrhunderts gesetzten alchemistischen Schriftsteller, Isaak dem Holländer, ist die Rede von dem salzigen und erdigen Grundbestandtheile der Metalle. Aber in bestimmterer Weise findet sich die Ansicht, daß alle Körper aus drei, als Quecksilber, Schwefel und Salz bezeichneten Grundbestandtheilen zusammengesetzt seien, wohl zuerst in einzelnen der Schriften gelehrt, als deren Verfasser Basilius Valentinus genannt wird.

Auch noch in Beziehung auf diese Schriften und namentlich über die Zeit ihres Verfassers (welcher sich selbst als Deutschen zu erkennen giebt) herrscht Unsicherheit; am Wahrscheinlichsten ist, daß sie gegen das Ende des fünfzehnten Jahrhunderts geschrieben worden seien. Merkwürdig sind diese Schriften durch den Nachweis von Fortschritten in der Kenntniß chemischer Präparate (die Darstellung vieler, u. a. der Salzsäure wird in ihnen zuerst gelehrt) und in der empirischen Kenntniß chemischer

Vorgänge überhaupt; merkwürdig ist die erfolgreiche Beschäftigung mit der Umwandlung Eines Rohmaterials (des Grauspießglanzerzes) in die verschiedenartigsten Substanzen, wie sie der „Triumphwagen des Antimonii" bezeugt: eine Monographie, welche für jene Zeit einzig dasteht. Wir haben uns hier zu beschränken auf die Kenntnißnahme Dessen, was diese Schriften (ich nenne die theilweise so weitschweifigen Titel der einzelnen nicht) über die Zusammensetzung der Körper im Allgemeinen lehren. Auch bei Basilius Valentinus findet sich noch Bezugnahme auf die Aristotelischen Elemente und Anerkennung, daß aus diesen die Grundbestandtheile der Körper bestehen. Als solche Grundbestandtheile werden aber bei ihm drei, als Quecksilber, Schwefel und Salz bezeichnete angenommen, ausdrücklich als die Körper aller Naturreiche zusammensetzend, und für die verschiedenen Körper desselben Reiches, z. B. für die verschiedenen Metalle wird wiederum gesagt, die Ungleichheit des Zusammensetzungsverhältnisses sei die Ursache ihres verschiedenen Verhaltens. Bestimmter als früher wird darauf aufmerksam gemacht, daß die mit den eben angegebenen Namen bezeichneten Grundbestandtheile keineswegs mit den eben so benannten darstellbaren Substanzen (dem metallischen Quecksilber, dem gewöhnlichen Schwefel, dem gemeinen Salz) identisch seien. Weniger bestimmt, als dies im sechszehnten Jahrhundert geschah, wird angegeben, für welche Eigenschaften jeder der angenommenen Grundbestandtheile Repräsentant sei; mit der Brennbarkeit wird hier auch noch die Farbe als auf dem Gehalte an s. g. Schwefel beruhend betrachtet; undeutliche Hinweisung darauf findet sich, daß die Bezeichnung Quecksilber auf Das gehe, was nicht brennbar aber flüchtig ist, und daß das als Salz Bezeichnete das Feuerbeständige sei und in dem Gehalt an ihm die Befähigung zur Annahme des starren Zustandes liege.

So weit war die Chemie in ihren Auffassungen über die Zusammensetzung der Körper innerhalb der Zeit gekommen, in

welcher sie nur als Alchemie betrieben wurde. Aber jetzt tritt ein Wendepunkt in der Richtung ein, welche in der Beschäftigung mit Chemie zu verfolgen man beabsichtigt: nicht mehr die Metallveredlung sondern die Heilung der Krankheiten ist die Aufgabe, welche zu lösen die Chemie bestimmt sein soll und um deren Lösung willen jetzt die letztere vorzugsweise bearbeitet wird. Dieser Uebergang in den Ansichten über das eigentliche Ziel der Erwerbung und Förderung chemischer Kenntnisse erfolgt nicht plötzlich, sondern gegen das Ende des Zeitalters der Alchemie, welches uns bisher beschäftigte, tritt schon die Chemie der Heilkunde näher und näher, und innerhalb eines großen Theiles des nun zu betrachtenden Zeitalters der medicinischen Chemie bleibt die Berechtigung der alchemistischen Bestrebungen noch anerkannt. Oben (S. 18) wurde bereits daran erinnert, wie in dem Mittelalter an die Möglichkeit geglaubt wurde, daß mittelst chemischer Kunstgriffe eine Substanz bereitet werden könne, deren Gebrauch die Gesundheit wiedergebe, das Leben verlängere. Eine engere Beziehung zwischen der Medicin und der Chemie wurde dadurch eingeleitet, daß für viele neu entdeckte chemische Präparate kräftige Heilwirkungen erkannt oder gepriesen wurden. Mehr als irgend früher findet sich die Bereitung chemischer Präparate um der arzneilichen Anwendung der letzteren willen bei Basilius Valentinus gelehrt, welchem jedoch immer noch die Verwandlung unedler Metalle in edle, die Darstellung des Steins der Weisen als das Ziel vorschwebte, das der Chemie eigentlich vorgesteckt sei. So war eine Verschmelzung der Chemie mit der Medicin vorbereitet; in der ersten Hälfte des sechszehnten Jahrhunderts wird sie durch Paracelsus verkündigt und bei Vielen zur Geltung gebracht.

Paracelsus (1493—1541) trat als Reformator der Heilkunde auf durch Bekämpfung der Autorität, welche von den Vertretern dieser Wissenschaft den Lehren des Galen und der Denselben folgenden Araber immer noch und ausschließlich zuerkannt wurde, durch das Geltendmachen der Berechtigung zu selbstständ-

digen Ansichten, durch das Hindrängen zu der Benützung Dessen, was die Naturforschung lehre. Unter den Naturwissenschaften war es namentlich die Chemie, welche er als für die Heilkunde wichtig ansah; chemische Vorstellungen lagen wesentlich den Ansichten zu Grunde, die er über die Ursache und die Heilung der Krankheiten aussprach, und in der Bereitung von Heilmitteln sah er die hauptsächlichste Aufgabe der Chemie, welche er indessen auch noch als die Mittel zur Metallverwandlung gebend betrachtete. Dadurch, wie Paracelsus die Chemie aus der ausschließlich alchemistischen Richtung in den engsten Verband mit der Medicin brachte, leitete er auch für die erstere Wissenschaft ein neues Zeitalter ein; nicht dadurch, daß er in der Chemie selbst neue Lehrmeinungen aufgestellt hätte. Denn der Kern von Paracelsus' Lehren über die chemische Zusammensetzung der Körper lehnt ganz an die Vorstellungen an, welche als in des Basilius Valentinus Schriften enthalten bereits erörtert wurden.

Aus drei, als Quecksilber, Schwefel und Salz bezeichneten Grundbestandtheilen sind auch nach Paracelsus alle Körper zusammengesetzt, und auch bei ihm steht diese Lehre nicht als eine der Aristotelischen entgegengesetzte da, sondern jene drei Grundbestandtheile sollen allerdings in einem, uns freilich nicht verständlichen Zusammenhange mit den vier Elementen stehen. Aber ungleich bestimmter, als Dies früher geschehen war, sprach sich Paracelsus darüber aus, welche chemischen Eigenschaften durch jene Grundbestandtheile repräsentirt seien, das Vorhandensein welches chemischen Verhaltens in der Annahme des Gehaltes an dem einen oder dem anderen derselben seinen Ausdruck finde. Wenn er (in dem Opus paramirum z. B.) behauptet, daß in die Zusammensetzung jedes Körpers Schwefel, Quecksilber und Salz eingehen und unsichtbar darin enthalten seien, so fügt er auch hinzu, wie diese drei Bestandtheile zur Anschauung gebracht werden können: bei dem Brennen eines Körpers zeige sich der Gehalt desselben an s. g. Schwefel, denn nur dieser sei brennbar; was wegrauche, sei das s. g. Quecksilber, denn nur diesem Be-

ſtandtheile komme die Eigenſchaft zu, im Feuer ohne zu verbrennen zu entweichen; und in dem Rückſtande von der Verbrennung oder in der Aſche habe man den als Salz bezeichneten Beſtandtheil. In gewiſſem Sinne ſich gemeinſam Verhaltendes wurde unter Einer Benennung zuſammengefaßt, und das Begabtſein mit gemeinſamer Eigenſchaft als auf dem Gehalt an demſelben Beſtandtheile beruhend betrachtet. Wie ſich die Körper bei Einwirkung des Feuers in dreifach verſchiedener Weiſe verhalten, ließ zunächſt die drei Grundbeſtandtheile, jeden als Träger einer beſonderen Art des Verhaltens, unterſcheiden; in zweiter Linie wurden noch andere Eigenſchaften als auf dem Gehalt an dieſen Beſtandtheilen beruhend hingeſtellt: das Wachsthum der Körper als auf dem an ſ. g. Schwefel, der flüſſige Zuſtand als auf dem an Queckſilber, der ſtarre Zuſtand als auf dem an Salz. Dreierlei einfachere Subſtanzen: Brennbares, unzerſetzt Verflüchtigbares und Feuerbeſtändiges, exiſtiren nach dieſer Lehre; mit den eben angegebenen Namen werden ſie bezeichnet, in welchem Körper ſie ſich auch vorfinden oder aus welchem Körper ſie bei chemiſcher Veränderung deſſelben zum Vorſcheine gebracht werden können. In dieſem Sinne wird behauptet, daß alle Körper, mineraliſche, vegetabiliſche und animaliſche, aus ſchwefeligem, queckſilberigem und ſalzigem Beſtandtheile zuſammengeſetzt ſeien. Nicht aber iſt Das, was unter der Bezeichnung Schwefel oder Queckſilber u. ſ. w. hier als Beſtandtheil angenommen wird, immer ganz daſſelbe oder mit dem für ſich Darſtellbaren gleichen Namens (dem gemeinen Schwefel u. ſ. w.) identiſch. Eine gewiſſe Verſchiedenartigkeit Deſſen, was mit demſelben Namen zu bezeichnend als in den verſchiedenen Körpern enthalten anzunehmen ſei, wurde ausdrücklich zugeſtanden; vielfältig ſei das als Schwefel, das als Queckſilber, das als Salz Benannte in den verſchiedenen Körpern, ungleich in den verſchiedenen Mineralien z. B., ungleich ſelbſt in den verſchiedenen Theilen des menſchlichen Körpers. Denn auch der menſchliche Körper iſt nach Paracelſus aus dieſen drei Grundbeſtandtheilen zuſammengeſetzt, und dazu, daß nun die Chemie und die

Medicin verſchmelzen, trägt die Aufſtellung der Lehre weſentlich bei, die Geſundheit des Organismus beruhe auf normalem Gehalt an dieſen Beſtandtheilen, Krankheit auf einer Abänderung des normalen Verhältniſſes derſelben.

Was Paracelſus über die Beziehungen zwiſchen der Heilkunde und der Chemie, was er über die chemiſchen Grundbeſtandtheile der Körper lehrte, fand viele Anhänger, viele Gegner. Den, lange ſich hinziehenden Streit zwiſchen beiden Parteien verfolgen wir nicht; nur was die Stellung und die Entwickelung der Chemie in der zunächſt auf Paracelſus folgenden Zeit bezeichnet, iſt hier hervorzuheben. — Die Chemie wird jetzt, und bis gegen das Ende des ſiebenzehnten Jahrhunderts, vorzugsweiſe in der Richtung bearbeitet, daß ſie der Heilkunde diene: ſei es in engerer Verknüpfung mit dieſer Wiſſenſchaft unter Anerkennung der Paracelſiſchen Ausſprüche oder unter Zugrundelegung anderer Anſichten darüber, daß die Geſundheit, die Krankheiten, die Heilung des menſchlichen Körpers weſentlich durch chemiſche Verhältniſſe und Vorgänge bedingt und auf Grund chemiſcher Betrachtungen richtig aufzufaſſen ſeien, ſei es in loſerem Verbande, ſofern die Chemie zunächſt als eine Hülfswiſſenſchaft für die Medicin angeſehen wurde: als die Kunſt, wirkſame Arzneien zu bereiten. Außer nach dieſer, vorzugsweiſe eingehaltenen Richtung findet die Chemie in jener Zeit aber auch noch nach anderen Richtungen Bearbeitung und Pflege: ſo namentlich in der techniſch-chemiſchen, und auch noch in der früher ſo beharrlich eingehaltenen als Alchemie. — Was die Zuſammenſetzung der Körper betrifft, bleibt den Paracelſiſchen Lehren auch noch bis an das Ende des oben angegebenen Zeitraumes Geltung; aber wiederum nicht ausſchließliche. Andere Anſichten darüber, welche Beſtandtheile als letzte im chemiſchen Sinne anzuerkennen ſeien, werden auch aufgeſtellt; oder es tritt ſelbſt die Frage, welche Grundbeſtandtheile die verſchiedenen Körper zuſammenſetzen, gegen die zurück, welche Subſtanzen als vorzugsweiſe chemiſch-wirkſame namentlich für das Verhalten des menſch-

lichen Organismus im gesunden und im kranken Zustand in Betracht zu ziehen seien.

Für das s. g. Zeitalter der medicinischen Chemie, welches durch Paracelsus eingeleitet sich bis gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts erstreckt, findet sich also nicht mehr eine solche Gleichförmigkeit der Ansichten über die Richtung, in welcher die Chemie zu bearbeiten sei, und darüber, was bezüglich der Zusammensetzung der Körper für wahr zu halten sei, wie sie für das s. g. Zeitalter der Alchemie, von Geber bis vor Basilius Valentinus, geherrscht hatte. Eine größere Mannichfaltigkeit der Richtungen und Meinungen zeigt sich jetzt, im Zusammenhange damit, daß die Zahl Derjenigen, welche sich mit Chemie beschäftigen, eine ungleich größere ist als früher; vergrößert ist jetzt diese Zahl namentlich dadurch, daß der Glaube an Das, was die Chemie für die Heilkunde zu leisten vermöge, Viele neben der letzteren zugleich der ersteren sich zuwenden läßt. Aber nur für wenige, besonders hervorragende Repräsentanten der Chemie aus jener Zeit ist kurz anzugeben, welchen Richtungen sie folgten und was sie über die Zusammensetzung der Körper lehrten.

Unter den Zeitgenossen des Paracelsus war Einer ausgezeichnet durch seine Kenntnisse in der Chemie, namentlich soweit die letztere für die Metallurgie und die Probirkunst Bedeutung hat: der Deutsche G. Agricola (1490—1555). Aber des Paracelsus Lehre fand bei Agricola keine Beachtung, und selbst Das, aus was jene Lehre hervorgegangen war: die ältere Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle aus zwei als Schwefel und Quecksilber bezeichneten Bestandtheilen, bestritt Agricola, welcher, auch was die Ursache der Verschiedenartigkeit der Körper und chemischer Veränderungen derselben betrifft, nur die Aristotelischen vier Fundamentalqualitäten und vier Elemente in Betracht zog.

Wie Viele dann auch im sechszehnten Jahrhundert sich zu des Paracelsus Lehre über die Zusammensetzung der Körper aus den drei s. g. chemischen Principien (Schwefel, Quecksilber

und Salz) bekannten: nicht Einer war unter ihnen, welcher die Chemie so gefördert oder in solcher Weise selbstständig vertreten hätte, daß seiner in dieser rascheren Uebersicht der früheren chemischen Leistungen und Ansichten auch nur etwas eingehender zu gedenken wäre. Und noch weniger Anlaß zu solcher Besprechung könnten uns aus jener Zeit Diejenigen bieten, welche jene Lehre und zugleich mit ihr das Hereinziehen der Chemie in die Medicin überhaupt bekämpfend den Fortschritten der ersteren mehr feindlich als fördernd waren.

Was an chemischem Wissen bis zu dem Ende des sechszehnten Jahrhunderts erlangt war, besaß der Deutsche A. Libavius (er starb 1616) in umfassenderer Weise, als irgend einer seiner Zeitgenossen, und unübertroffen war damals, wie er dieses Wissen in seinen zahlreichen Schriften zusammenstellte. Libavius' chemische Kenntnisse sind zum weitaus überwiegenden Theile von Früheren her ihm überkommen, hat gleich er mannichfaltige neue Wahrnehmungen dem schon vor ihm Bekannten hinzugefügt. Und weniger finden wir bei ihm neue chemische Lehren behauptet, oder bereits aufgestellte selbstständig beurtheilt und vertreten, als vielmehr frühere Ansichten wiedergegeben, und zwar verschiedene, ohne daß den einen consequent der Vorzug vor den andern zuerkannt würde. Die vorwaltende Richtung jener Zeit spiegelt sich darin, wie auch Libavius die Chemie als zunächst zu der Medicin in Beziehung stehend betrachtet. Sein als **Alchemia** betiteltes, 1595 zuerst veröffentlichtes Werk, welches als das erste eigentliche Lehrbuch der Chemie zu betrachten ist, lehrt die Chemie als die Kunst kennen, heilkräftig wirkende Präparate darzustellen; und ausdrücklich wird hier gesagt, daß jetzt die Chemie vorzugsweise der Heilkunde diene, während sie sich vorher hauptsächlich den auf Metalle bezüglichen Arbeiten zugewendet habe. Aber auch die frühere Richtung der Chemie ist in Libavius' Werken noch vertreten: die Alchemie im Sinne als Metallveredlungskunst, bald vorsichtiger beurtheilt, bald ausdrücklich anerkannt. Und was die Frage betrifft, auf was die Ungleichartigkeit der verschiedenen Körper beruhe, so finden sich gleichfalls bei Libavius

neuere und ältere Auffassungen vorgeführt: in verschiedenen Schriften, oder selbst in verschiedenen Theilen derselben Schrift, bald die Darlegung der Paracelsischen Lehre, daß drei, als Schwefel, Quecksilber und Salz bezeichnete Principien alle Körper zusammensetzen, bald die Zustimmung zu der älteren Ansicht, nach welcher die Metalle nur zwei, als Schwefel und Quecksilber bezeichnete Grundbestandtheile in sich enthalten, bald Bezugnahme auf die Aristotelischen Elemente und Fundamentalqualitäten.

Libavius entschied sich nicht für Eine dieser verschiedenen Ansichten, welche er hinstellte, als ob sie neben einander anzuerkennende wären. Die Meisten, welche damals sich mit der Chemie um ihrer Beziehungen zu der Medicin willen beschäftigten, waren weniger zurückhaltend und erklärten sich für die Paracelsische Lehre von den drei Grundbestandtheilen als für die, welche allein richtige Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Körper gebe.. Diese Lehre war die vorzugsweise angenommene bei Denen, welche in den ersten Decennien des siebenzehnten Jahrhunderts die Chemie in einer oder der anderen Richtung Fortschritte machen ließen; aber nicht so erheblich waren diese Fortschritte, nicht von solcher Wichtigkeit für die Entwicklung unserer Wissenschaft die Leistungen jener Anhänger der Paracelsischen Lehre, daß hier bei der Besprechung Einzelner zu verweilen wäre.

An Einen Mann, welcher in der ersten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts wirkte, ist jedoch hier ausdrücklich zu erinnern: an den Niederländer J. B. van Helmont (1577—1644). Dazu veranlaßt, was ihm die Chemie an Erweiterung ihrer Kenntnisse und Ansichten verdankt, dazu namentlich auch, wie er der damals herrschenden Paracelsischen Lehre über die Grundbestandtheile der Körper widersprach. — Van Helmont gehört dem Zeitalter der medicinischen Chemie danach ganz an, wie bei ihm medicinisches und chemisches Wissen vereinigt war, wie er physiologische und pathologische Erscheinungen vielfach auf chemische

Vorgänge zurückzuführen ſuchte, wie er von der Chemie die Bereitung heilkräftig wirkender Präparate erwartete und als höchſte Leiſtung die Darſtellung eines von ihm geträumten allgemeinen Auflöſungsmittels (des ſ. g. Alkaheſtes), welches auch das wirkſamſte Heilmittel ſei. Mit mancherlei neuen Wahrnehmungen hat er die Chemie bereichert; wir gedenken hier nur der Leiſtungen, welche als beſonders bedeutende über Das hinausführten, was man vor ihm gewußt und geglaubt hatte. — Bei ihm findet ſich die erſte Kenntniß der Exiſtenz von Gaſen: luftförmiger Körper, welche nach ihren Eigenſchaften von der gewöhnlichen Luft ſowohl als von Dämpfen verſchieden ſeien; bei ihm findet ſich die Beweisführung, daß gewiſſe Körper und namentlich die Metalle in den Producten der Einwirkung anderer Subſtanzen auf ſie noch ihrer ganzen Natur nach enthalten ſeien, und damit ein damals ſo nöthiger Beitrag zur Erkenntniß des Begriffes einer chemiſchen Verbindung; bei ihm begegnen wir einer Beachtung quantitativer Verhältniſſe — daß z. B. das Gewicht gewiſſer Subſtanzen bei dem Eingehen in chemiſche Verbindungen und nachherigem Wiederausſcheiden aus denſelben ungeändert bleibe —, wie ſie vor ihm kaum je verſucht worden war, wie ſie nach ihm zu den wichtigſten Folgerungen geführt hat. — Mit Entſchiedenheit erklärte ſich van Helmont dagegen, daß die drei als Schwefel, Queckſilber und Salz bezeichneten Principien die Grundbeſtandtheile aller Körper ſeien. Er hob hervor, daß die Einwirkung der Hitze, bei welcher nach der Lehre des Paracelſus dieſe Principien zur Anſchauung kommen ſollen, keineswegs immer die einfacheren Subſtanzen von einander ſcheide, welche als Beſtandtheile der Körper in dieſen exiſtirten, ſondern oft neue Subſtanzen entſtehen laſſe; er machte geltend, wie mannichfaltig die Subſtanzen ſind, welche aus verſchiedenen Körpern zum Vorſchein gebracht nach jener Lehre unter derſelben Bezeichnung begriffen und als daſſelbe Princip repräſentirend betrachtet werden, und daß dieſe Mannichfaltigkeit und Veränderlichkeit jedes jener drei Principien dem Begriff eines Grundbeſtandtheiles widerſpreche. Aber mit gleicher Be-

ſtimmtheit ſprach ſich van Helmont auch gegen die Lehre des Ariſtoteles aus, wie dieſe damals aufgefaßt zahlreiche Anhänger hatte: daß in den verſchiedenen Körpern vier, als Feuer, Waſſer, Luft und Erde bezeichnete Subſtanzen als einfachſte Beſtandtheile enthalten ſeien. Er bekämpfte die Anſicht, daß Feuer etwas Materielles ſei und als ſolches in die Zuſammenſetzung von Körpern eingehen könne; er beſtritt, daß das als Erde Bezeichnete als Element zu betrachten ſei. Luft und Waſſer ließ er als die wahren Elementarſtoffe gelten, und namentlich das Waſſer betrachtete er als einen ſehr verbreiteten, in die Miſchung der verſchiedenartigſten Körper — der mineraliſchen ebenſowohl als der vegetabiliſchen und der animaliſchen — eingehenden Grundſtoff.

Van Helmont's Bekämpfung der Paracelſiſchen Lehre, welche Grundbeſtandtheile in den verſchiedenen Körpern anzunehmen ſeien, führte indeſſen nicht zu der Beſeitigung derſelben. Dieſe Lehre erhielt ſich vielmehr noch, unverändert oder ſelbſt in Verſuchen weiterer Ausbildung bei Vielen; ſie blieb noch immer eine der herrſchenden Lehren, in einer Zeit, in welcher auch andere ältere Auffaſſungen und in welcher auch neue Anſichten über die letzten Beſtandtheile der Körper Vertretung fanden. Solche Mannichfaltigkeit der Anſichten über dieſen Gegenſtand in dem ſiebenzehnten Jahrhundert hängt damit zuſammen, in wie verſchiedenartigen Richtungen damals die Beſchäftigung mit Chemie ſich bewegte. Wohl fand um die Mitte dieſes Jahrhunderts die Chemie ganz beſonders in der Verknüpfung mit der Heilkunde Pflege und Ausbildung. Aber noch glaubten Viele daran, daß das Ziel der Alchemie ein erreichbares ſei; die techniſche Chemie, welche ſich früher auf Metallurgie faſt beſchränkt hatte, machte Fortſchritte auch außerhalb dieſes Gebietes; und neben der Verbreitung und Erweiterung chemiſcher Kenntniſſe um der Anwendungen und der Nützlichkeit willen, welche ſie nach ſo verſchiedenen Seiten hin verſprachen, kamen in jener Zeit auch ſchon mehr und mehr Arbeiten und Betrachtungen, wenn gleich noch vereinzelt, zu Tage, welche in reinem naturwiſſenſchaftlichem Streben unternommen und dargelegt ſind. —

Beſchäftigung mit Chemie nach ſehr verſchiedenen Richtungen zeigt uns in jener Zeit, als hier nicht zu übergehender Repräſentant derſelben, der Deutſche J. R. Glauber (1603 o. 1604 — 1668). In ſeinen Schriften findet ſich noch die alchemiſtiſche Tendenz früherer Jahrhunderte vertreten, aber auch das Beſtreben, heilkräftige chemiſche Präparate darzuſtellen, und das Bemühen, von der Chemie durch Anwenden derſelben auf die Gewerbe Nutzen zu ziehen. Erhebliche Förderung verdankt ihm dabei auch die Chemie an ſich: durch die Conſtruction zweckmäßigerer Apparate, durch das Erſinnen beſſerer Bereitungsmethoden für wichtige Subſtanzen, durch die Darſtellung neuer Verbindungen und beſonders noch durch die richtigere Auffaſſung des chemiſchen Verhaltens verſchiedener Körper und die Vorbereitung einer Erklärung für daſſelbe darin, wie er ſich über die chemiſche Verwandtſchaft, die Wirkungen der einfachen und der doppelten Wahlverwandtſchaft ausgeſprochen hat. Wohl hat er auch für die Erkenntniß der Zuſammenſetzung einzelner Verbindungen (mehrerer Salze, der ſpäter ſ. g. Chlormetalle z. B.) ſich zu einer Einſicht erhoben, wie ſie für ſeine Zeit nur immer möglich, wie ſie dann eine länger feſtgehaltene war. Aber zur Berichtigung der Vorſtellungen darüber, was die entfernteſten Beſtandtheile der Körper ſeien, trug er Nichts bei; wenig conſequent ſprach er in einer ſeiner Schriften von Schwefel, Queckſilber und Salz als den Principien aller Metalle, in einer anderen davon, daß weſentlich das Salz der Urſtoff aller Dinge ſei, in wieder einer anderen davon, daß alle Metalle und Mineralien aus Waſſer und Erde ihren Urſprung nehmen.

An des Paracelſus Lehre über die Grundbeſtandtheile der Körper hielten im ſiebenzehnten Jahrhundert immer noch vorzugsweiſe Viele feſt: entweder ganz im Einklange mit ihr die Zuſammengeſetztheit aller Körper aus drei, als Queckſilber, Schwefel und Salz zu bezeichnenden Principien anerkennend oder der Annahme dieſer Principien noch die einiger anderer hinzufügend. Ungeändert fand dieſe Lehre zu van Helmont's Zeiten in Deutſchland an D. Sennert (1572—1637) einen

namhaften Vertreter, und in den verſchiedenen Ländern, in welchen man ſich damals mit dem Studium der Chemie beſchäftigte, auch nachher noch zahlreiche Anhänger. Etwas erweitert nur, nicht im Weſentlichen abgeändert, wurde dieſe Vorſtellung, als nach der Mitte des ſiebenzehnten Jahrhunderts durch den Engländer Th. Willis (1621—1675), dann durch die Franzoſen N. Lefebvre (geſtorben 1674) und N. Lemery (1645—1715) u. A. die Behauptung aufgeſtellt und verbreitet wurde, daß nicht drei ſondern fünf Principien exiſtiren, als die Grundbeſtandtheile, aus welchen alle Körper zuſammengeſetzt ſeien und in welche dieſelben zerlegt werden können: Queckſilber oder Geiſt, Schwefel oder Oel, Salz, Waſſer oder Phlegma, und Erde; die drei erſten, länger ſchon angenommenen als ſ. g. active, die zwei letzten als ſ. g. paſſive Principien. — Namentlich das Anſehen, welches Lemery bei den Chemikern ſich gewann, ließ der ſo erweiterten Paracelſiſchen Lehre, gegen das Ende des ſiebenzehnten Jahrhunderts und noch über daſſelbe hinaus, bei Vielen Anerkennung zu Theil werden: ſein Anſehen, welches ſich auf ſelbſtſtändige und umfaſſende Bekanntſchaft mit Dem gründete, was damals in unſerer Wiſſenſchaft an Thatſächlichem gefunden war; auf der Erfaſſung kecker Anſichten darüber, wie viele von dieſen Thatſachen aus Hypotheſen über die Geſtalt und die Bewegung der kleinſten Theilchen der verſchiedenen Subſtanzen erklärbar ſeien, zuſammen mit der auch ihm zuſagenden Vorſtellung über die in den Körpern enthaltenen Grundbeſtandtheile; auf der in jener Zeit die Meiſten befriedigenden Darlegung der Thatſachen und der Theorien, wie ſie ſein Cours de chymie gab, das Lehrbuch, welches während längerer Zeit unzählig Viele in das Studium der Chemie einführte. Häufig noch ganz an Paracelſus' Ausſprüche erinnernd ſind die Lehren, welche er als die gemeinhin angenommenen bezüglich der Grundbeſtandtheile der von der Natur dem Chemiker zur Unterſuchung gebotenen Körper hinſtellt: der Beſtandtheile, von welchen er weder behauptet, daß ſie im ganz reinen Zuſtande dargeſtellt werden können, noch, daß ſie überhaupt nicht weiter zerlegbar ſeien, ſondern nur, daß man nach dem bezüglich der

Zerſetzung der verſchiedenen Körper Erkannten zu ihrer Annahme genügende Veranlaſſung habe und daß ſie die Grenzen der für die Hülfsmitel der Chemiker zu erreichenden Zerlegung abgeben. Von den fünf Grundbeſtandtheilen, welche die Unterſuchung der Naturkörper in denſelben habe erkennen laſſen, ſei das geiſtige Princip, auch als Queckſilber bezeichnet, ganz beſonders ſubtil, zu lebhafteſter Bewegung geneigt, das Wachsthum der Körper bedingend, aber auch die leichtere Verderbniß derſelben, namentlich der thieriſchen und der pflanzlichen, veranlaſſend; das ölige Princip, auch als Schwefel bezeichnet, ſei eine weniger flüchtige, milde und fettige Subſtanz, auf welcher die Brennbarkeit beruhe und welche auch die Farbe, den Geruch u. a. bedingen ſolle; das ſalzige Princip — welches übrigens nach dreierlei Art: als fixes, als flüchtiges und als weſentliches Salz unterſchieden werde — ſei ſchwerer, als die beiden vorhergehenden, gebe den Körpern ihre Conſiſtenz und Schwere, bewahre ſie vor Fäulniß, und darauf, wie es in ihnen gemiſcht ſei, beruhe auch, wie ſie ſchmecken. Dieſe drei Principien ſeien in lebhafter, wenn auch ungleicher Bewegung und bedingen dadurch die Wirkungen oder hervorſtechenden Eigenſchaften der Körper; ſie werden deßhalb als active benannt, im Gegenſatze zu den zwei mehr ruhenden und den Einfluß der erſteren mäßigenden ſ. g. paſſiven Principien: dem wäſſerigen (das auch als Phlegma bezeichnet wird) und dem erdigen. Immer noch war es die Einwirkung der Hitze auf verſchiedene Körper, namentlich organiſche, und das Auftreten verſchiedener Subſtanzen bei derſelben, was man mit der Annahme dieſer Principien erklären wollte und was man als dieſe Annahme ſelbſt begründend betrachtete. Das ölige oder ſchwefelige Princip, auf deſſen Vorhandenſein in einem Körper die Brennbarkeit deſſelben beruhe, trete bei der Verbrennung aus, und der hierbei bleibende Rückſtand laſſe erkennen, was mit ihm in die Zuſammenſetzung des Körpers einging; auch bei der Verkalkung von Metallen durch Feuer finde eine Ausſcheidung der in denſelben enthaltenen ſchwefeligen Theile ſtatt, neben welchen für die unedlen Metalle auch noch

Erdiges, Salziges und manchmal selbst Queckſilber als Beſtandtheile genannt werden. Die Gewichtszunahme, welche bei der Verkalkung der Metalle ſtatt hat, wird, in Uebereinſtimmung mit einer damals ſehr verbreiteten und von uns ſpäter noch einmal zu berückſichtigenden Anſicht als durch Abſorption von wägbarer Feuermaterie verurſacht betrachtet; wie denn auch mehrerer anderen, von Lemery gelehrten und für ſeine Zeit characteriſtiſchen Vorſtellungen beſſer erſt in einem weiterhin zu gebenden Ueberblick über die Ausbildung der chemiſchen Kenntniſſe vor der Erweiterung derſelben durch Lavoiſier zu gedenken ſein wird.

Die Entwickelung der Chemie von Boyle bis vor Lavoisier.

Die Annahme ſolcher Principien, wie ſie im Vorhergehenden beſprochen wurden, als der Grundbeſtandtheile der Körper ſollte das chemiſche Verhalten der letzteren repräſentiren und erklären; bei den Chemikern war dieſe Annahme, in der auf eine kleinere Zahl von Principien beſchränkten älteren oder in der auf eine größere Zahl erweiterten neueren Geſtaltung, vorzugsweiſe in Geltung. Auch für die Erklärung phyſikaliſcher Eigenſchaften der Körper wurde jene Annahme von den Chemikern benutzt. Aber unter Denen, welche im ſiebenzehnten Jahrhundert die Phyſik in hergebrachter Weiſe tractirten, fand die Ariſtoteliſche Lehre von den vier Elementen und den vier Fundamentalqualitäten, in der Art, wie ſie das Mittelalter aufgefaßt hatte, noch zahlreiche Anhänger, ſo daß bei dieſen Phyſikern als Grundlage der Erklärung der Eigenſchaften der Körper noch die Vorſtellungen darüber feſtgehalten wurden, daß die Eigenſchaften der Körper durch das Eingehen dieſer Elemente in die Zuſammenſetzung derſelben bedingt ſeien. Von wenig Erfolg für die Beſeitigung dieſer Lehren war die Bekämpfung der einen und der anderen durch van Helmont geweſen, welcher zudem an der Stelle derſelben bezüglich der Grundſtoffe der Körper Anſichten aufſtellte, die kaum als einen Fortſchritt in der Erkenntniß der Elementarzuſammenſetzung der Körper bezeichnend betrachtet werden können. Erfolgreicher war die Beſtreitung dieſer früheren Lehren durch den Britten R. Boyle (1627—1691) gegen das Ende des ſiebenzehnten Jahrhunderts: die lichtvolle Dar-

legung seiner Zweifel bezüglich der Gültigkeit der Versuche, welche bis zu seiner Zeit als dafür sprechend angeführt wurden, daß die als Salz, Schwefel und Quecksilber bezeichneten Principien die wahren Grundbestandtheile der Körper seien; die Erörterung, daß auch die Aristotelischen Elemente nicht als solche Grundbestandtheile anzusehen seien; die Widerlegung der althergebrachten Ansicht, daß die Einwirkung des Feuers in erster Linie dafür geeignet sei, zusammengesetzte Körper in die sie zusammensetzenden einfacheren Substanzen zu zerlegen; die Beweisführung, daß die Hitze je nach der verschiedenen Art der Einwirkung aus denselben Körpern ganz verschiedene Substanzen hervorbringen kann und daß, was hierbei zum Vorscheine kommt, nicht nothwendig als Einfacheres in dem der Veränderung durch Hitze unterworfenen Körper präexistiren mußte, sondern auch etwas gerade durch sie erst neu Zusammengesetztes sein kann; die Hervorhebung, daß diese so lange vorzugsweise versuchte Art der Zerlegung bei der Anwendung auf gewisse Körper nicht einmal Resultate ergiebt, welche als eine Zusammensetzung derselben im Sinne der älteren chemischen Lehre anzeigend zu deuten wären; die Erkenntniß endlich, daß auch andersartige Einwirkungen, und dann mit anderen Erfolgen, aus den Körpern die in ihnen enthaltenen Bestandtheile abscheiden. Boyle war es, welcher in bestimmtester Weise Dem widersprach, daß für die Substanzen, welche als die der Chemie erkennbaren letzten Bestandtheile der Körper anzusehen seien, die Anzahl mit solcher Bestimmtheit, wie es bis dahin immer geschehen war, angegeben werden könne; als solche Bestandtheile seien vielmehr alle diejenigen Substanzen zu betrachten, die, selbst nicht weiter zerlegbar, durch Zersetzung von Körpern ausgeschieden und aus welchen die Körper wieder zusammengefügt werden können. Bezüglich der Frage, auf was die Verschiedenheit der für die Chemie nicht weiter zerlegbaren Substanzen beruhe, erachtete Boyle allerdings Vermuthungen als zulässig, und für wahrscheinlich hielt er, daß sie aus einer und derselben Urmaterie bestehend verschieden seien auf Grund der ungleichen Größe, Gestalt u. A.

ihrer kleinsten Theilchen. Für solche Substanzen, die in die Mischung zusammengesetzterer Körper eingehen, z. B. für einzelne Metalle, hob er hervor, wie sie in die mannigfaltigsten Verbindungen übergeführt aus denselben wieder unverändert abgeschieden werden können; für solche Substanzen, habe man gleich Grund zu der Vermuthung, daß sie selbst noch zusammengesetzt seien, machte er geltend, daß sie bei der Untersuchung der sie enthaltenden Körper wie wirklich elementare betrachtet werden können. Durch die Aeußerung und Begründung derartiger Ansichten und damit in Verknüpfung stehender anderer, welche die Zusammensetzung der Körper betreffen, hat Boyle den Grund gelegt, auf welchem später richtige Erkenntniß dieses Gegenstandes sich ausbildete: durch die Unterscheidung einfacherer und zusammengesetzterer Bestandtheile in chemischen Verbindungen, und von Verbindungen verschiedener Ordnung je nach dem Grade der Zusammengesetztheit derselben; durch die Auffassung einer chemischen Verbindung als eines zusammengesetzteren, mit neuen Eigenschaften ausgestatteten Körpers, in welchem aber doch die Bestandtheile noch fortexistiren; durch die Vorstellung, daß eine Verbindung auf inniger Aneinanderlagerung der kleinsten Theilchen der Bestandtheile beruhe und daß Zersetzung durch einen anderen Körper dann eintrete, wenn die Natur der kleinsten Theilchen eine innigere Zusammenfügung zwischen denen dieses Körpers und denen eines Bestandtheiles der Verbindung zulasse, als zwischen den Bestandtheilen der letzteren. — An das Verdienst, welches Boyle für solche allgemeinere Lehren sich erworben, ist hier zu erinnern: an dieses Verdienst, welches ihm zuzuerkennen ist, wenn auch bezüglich der relativen Zusammengesetztheit oder Einfachheit der verschiedenen Körper seine Meinung noch oft als durch die Irrthümer seiner Zeit fehlgeleitet erscheint und selbst starke Mißdeutungen experimentaler Ergebnisse (wie z. B., daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen ein Zutreten von wägbarer Feuermaterie zu dem entstandenen Metallkalk beweise) gerade bei ihm Vertretung fanden und durch seine Autorität erhöhte Bedeutung für Viele gewannen.

Aber nicht etwa nur in Rückſicht darauf, wie die Zuſammenſetzung der Körper aufzufaſſen und wie die Erforſchung dieſer Zuſammenſetzung Erfolg verſprechend zu verſuchen ſei, leitet Boyle ein neues, zunächſt allerdings durch früher herrſchend geweſene Anſichten noch ſtark beeinflußtes Zeitalter ein, ſondern mehr noch durch die von ihm zuerſt geltend gemachte richtige Erkenntniß, in welcher Richtung, zu welchem Zweck dieſe Erforſchung eigentlich anzuſtreben ſei. Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, in der Verfolgung welcher Aufgaben man ſich bis dahin ausſchließlich oder vorzugsweiſe mit Arbeiten beſchäftigt hatte, welche wir als auf der Chemie zugehörige Gegenſtände bezügliche, chemiſches Wiſſen vorbereitende oder fördernde zu betrachten haben. Das Problem der Alchemie war es geweſen, was zuerſt und viele Jahrhunderte hindurch allein zu ſolchen Arbeiten veranlaßt hatte; der Nutzen, welchen die Chemie der Heilkunde in einer oder der anderen Beziehung gewähren könne, hatte dann, neben dieſer Veranlaſſung oder an der Stelle derſelben, dazu angetrieben, ſolchen Arbeiten obzuliegen, die bei ihnen gefundenen Thatſachen zu deuten und mit Dem, was ſie überhaupt ergeben, ſich bekannt zu machen. Bei der Beſchäftigung mit Chemie in der alchemiſtiſchen und in der mediciniſch-chemiſchen Richtung war die Kenntniß der Zuſammenſetzung verſchiedener Körper, oder was man als ſolche Kenntniß anſah, eine weſentliche Bedingung dafür geweſen, das vorgeſteckte Ziel als erreichbar zu betrachten, und ein nothwendiges Hülfsmittel für die Beſtrebungen, ſich demſelben zu nähern. Was die Gewinnung dieſes Hülfsmittels an Naturerkenntniß einſchloß, war auch ſchon frühe erkannt und von Mehreren beachtet worden: von R. Bacon im dreizehnten Jahrhundert an, welcher die in dieſer Richtung, um der Naturerkenntniß willen, zu behandelnde Chemie als die ſpeculative Alchemie der eigentlichen Goldmacherkunſt als der practiſchen Alchemie gegenüber geſtellt hatte, bis zu N. Lefebvre im ſiebenzehnten Jahrhundert, welcher die reine Chemie als die philoſophiſche von der mediciniſchen und der pharmaceutiſchen Chemie unterſchied. Aber in Wirklichkeit

wurde die Chemie weit überwiegend nur um einer der Anwendungen willen betrieben, an welche jetzt noch einmal zu erinnern war: zuletzt vorzugsweise um der Bedeutung willen, welche sie für die Heilkunde habe. Viele Mediciner in der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts, wie namentlich F. de la Boë (1614—1672) und seine Anhänger, schenkten der Chemie zunächst nur insofern Beachtung, als die normalen und die krankhaften Vorgänge im menschlichen Organismus wesentlich auf dem Verhältniß vorhandener chemisch-wirksamer Substanzen: saurer und alkalischer, beruhen sollten und eine richtigere Erfassung dieser Vorgänge durch den Besitz chemischer Kenntnisse bedingt sei. Und wenn auch N. Lemery in seinem Cours de chymie von diesem Zweige des Wissens einfach sagte: die Chemie sei die Kunst, welche lehre, die in einem in der Natur vorkommenden Körper enthaltenen Substanzen von einander zu scheiden, so ließ er doch darüber, welche Anwendung dieses Wissens er als den Erwerb desselben veranlassend voraussetzte, dadurch keinen Zweifel, daß er durch einen Zusatz zu jenem Titel seines Lehrbuchs dieses von vornherein und nur als für die in der Medicin gebräuchlichen (chemischen) Operationen Anweisung gebend hinstellte. Boyle war es, welcher hervorhob, wie bis dahin die Arbeiten der Chemiker durch die Verfolgung von Richtungen, welche an sich der Chemie fremde sind, beeinträchtigt waren und wie viel die letztere für Naturerkenntniß zu leisten berufen sei; er war Der, welcher zuerst in klarer Weise einsah und aussprach, daß die Chemie zunächst nur als ein Theil der Naturwissenschaft aufzufassen und zu bearbeiten sei. Mit Recht konnte er von den Früheren sagen, daß sie bei dem vorzugsweisen Bedachtsein auf die Erzielung von Resultaten, welche sich auf Metallveredlung beziehen oder der Heilkunde nützen sollten, die naturwissenschaftliche Untersuchung selbst von Naheliegendem übersehen oder versäumt hätten; mit Recht von sich, daß er versucht habe, nicht als Arzt oder Alchemist sondern als Naturforscher sich mit Chemie zu beschäftigen. Mit Boyle beginnt was wir — im weiteren Sinne — als die neuere Zeit der Chemie bezeichnen

können: diejenige Zeit, innerhalb deren für die Chemie die ihr jetzt noch zugesprochene Aufgabe anerkannt ist.

Es sind die hier hervorgehobenen Gesichtspunkte, unter welchen vorzugsweise Boyle als einer der erheblichsten Förderer der Chemie erscheint. Kürzer nur mag an andere Verdienste erinnert werden, welche er sich um unsere Wissenschaft erworben hat: daran, wie bei ihm zuerst ein Anlehnen der Chemie an die Physik sich findet, soweit die letztere Dies damals gestattete; wie die Beachtung quantitativer Verhältnisse bei ihm sich vorbereitete; was er für die Kenntniß der physikalischen Eigenschaften der atmosphärischen Luft, und namentlich der Spannkraft derselben und der Beziehungen zwischen Volum und Druck, geleistet hat, und was er, in weniger befriedigender Weise, hinsichtlich der Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung und dem Athmen zu erkennen bemüht war; was ihm die Wissenschaft an Beiträgen zur Bekanntschaft mit künstlich dargestellten Gasen verdankt, was für die Charakteristik wichtiger Gruppen von Körpern (wie z. B. der Säuren und der Alkalien), was für die analytische Chemie an Angaben über die für den Nachweis gewisser Körper geeigneten Reagentien. Bei allem Diesem, bei mehrerem Anderem verweilen wir aber hier nicht, wo es nur gilt, die Entwickelung der Chemie in früheren Zeiten in großen Zügen zu zeichnen.

Die Aufgabe, welche Boyle als die der Chemie zukommende proclamirt hatte, wurde nun unablässig bearbeitet: zunächst freilich noch nicht in völliger Ablösung von den Ansichten über die Zusammensetzung, welche bis dahin als begründete betrachtet worden waren. Namentlich tritt diese Beeinflussung durch frühere Ansichten bei Chemikern hervor, welche mit Boyle gleichzeitig waren: so unter den damals in Deutschland Thätigen, welche wir hier zuerst zu betrachten haben, bei Kunckel und bei Becher. Beide erinnern an die vorausgegangene Zeit schon dadurch, wie sie noch von der Möglichkeit der Metallveredlung überzeugt und alchemistischen Bestrebungen ergeben waren; beide haben aber erheblichen Einfluß auf die Entwickelung

der Chemie ausgeübt: der eine vorzugsweiſe durch ſeine praktiſchen Arbeiten, der andere beſonders durch die von ihm ausgeſprochenen theoretiſchen Anſichten.

Es iſt nicht hier der Ort, auch nur die wichtigeren unter den einzelnen Gegenſtänden aufzuzählen, zu deren Erkenntniß J. Kunckel (1630—1703) durch unabläſſiges Laboriren und verſtändiges Beobachten den Anſtoß gab oder beitrug. Aber als für den Zuſtand der Chemie zu ſeiner Zeit bezeichnend iſt mindeſtens kurz anzudeuten, wie er, der alle bezüglich der Grundbeſtandtheile der Körper aufgeſtellten früheren Lehren als ungenügend verwarf, doch in Dem, was er ſelbſt hierüber zu ſagen wußte, ſo Manches von den Irrthümern dieſer Lehren wiederbrachte. Die von Paracelſus angenommenen Bezeichnungen der ſ. g. chemiſchen Principien: Schwefel, Queckſilber und Salz, auf die ebenſo benannten darſtellbaren Subſtanzen: den gewöhnlichen Schwefel u. ſ. w., beziehend beſtritt er allerdings, daß die mineraliſchen Körper aus jenen Principien zuſammengeſetzt ſeien, daß die Metalle Schwefel enthalten und daß Queckſilber in die Zuſammenſetzung der pflanzlichen und der thieriſchen Subſtanzen eingehe. Aber um ſo bemerklicher iſt dann auch der Irrthum, wenn er behauptet, daß alle Metalle Queckſilber (und zwar gewöhnliches) als einen weſentlichen Beſtandtheil enthalten: als einen näheren Beſtandtheil, wie wir uns jetzt ausdrücken würden, ſofern als eigentliche Grundſtoffe der Körper bei ihm Waſſer, Salz und Erde genannt werden. Confus und inconſequent ſprach er ſich darüber aus, wie die Verſchiedenheit der Metalle durch die ungleiche Art und das ungleiche Verhältniß der für ſie angenommenen Beſtandtheile bedingt ſei. Wenn er ſich dagegen erklärte, daß jede Verbrennungserſcheinung auf dem Vorhandenſein von Schwefel beruhe, ſo lag Dem zu Grunde, daß er zwiſchen dem Grundbeſtandtheil, welchen man bis dahin unter der Bezeichnung Schwefel angenommen hatte, und dem gewöhnlichen Schwefel keine Unterſcheidung machen wollte; daß in mineraliſchen und in anderen brennbaren Körpern (in dem Schwefel und in den Oelen z. B.) derſelbe das Brennen bedingende Stoff enthal-

ten sei, wurde auch von Kunckel ausgesprochen und damit die Anerkennung des Princips, welches so lange als schwefeliges bezeichnet worden war; aber ziemlich unbestimmt äußerte er sich über diesen bei ihm als Fettigkeit oder klebrige Materie benannten Stoff und die doch zu seiner Zeit bei Mehreren schon vorhandene Erkenntniß: daß die Verbrennung entzündlicher Körper und die Verkalkung von Metallen durch Feuer analoge Vorgänge seien, ist bei ihm keineswegs klar und bestimmt erfaßt. Was auch Kunckel für die bessere Bekanntschaft mit einzelnen Körpern geleistet hat: genügendere Erklärungen der vorzugsweise wichtigen chemischen Vorgänge, als die vorher aufgestellten waren, und weiter führende Ansichten über die Grundbestandtheile der Körper verdankt ihm die Chemie nicht. Und oft genug ist er Irrthümern früherer Zeit in der Art entgegengetreten, daß er einen neuen Irrthum an der Stelle des alten zur Geltung zu bringen suchte: so auch, indem er bestritt, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen durch eine Absorption von wägbarer Feuermaterie verursacht werde, und dafür eine Erklärung als vermeintlich bessere aufstellte, welche auf unrichtigen Voraussetzungen über die bei der Verkalkung eintretende Volumänderung und auf der Verwechselung des absoluten Gewichtes mit dem specifischen beruhte.

Nicht sowohl durch Bekämpfung der früheren Lehren über die Grundbestandtheile als vielmehr durch eine gewisse Umbildung und eine seinen nächsten Nachfolgern geläutert erscheinende Auffassung derselben hat J. J. Becher (1635—1682) den Einfluß ausgeübt, welcher ihn als die Ansichten zunächst vorbereitend anerkennen ließ, die während des größeren Theils des letztvergangenen Jahrhunderts herrschten. Bei seiner Unterscheidung mehr oder weniger einfacher, in geringerem oder höherem Grade zusammengesetzter Körper ließ er Wasser und Erde als die entferntesten Grundstoffe aller Körper gelten; aber aus diesen seien dreierlei Substanzen gebildet, welche für die chemische Erkenntniß der verschiedenen Körper, als nähere Grundbestandtheile derselben, wesentlich in Betracht kommen; drei Erden, wie er sie

nannte: die ſteinartige oder ſchmelzbare, die fettige und die flüſſige Erde, welche drei Beſtandtheile ungeeignet als Salz, Schwefel und Queckſilber bezeichnet worden ſeien. Was dieſe drei ſ. g. Erden repräſentiren, entſpricht in der That im Weſentlichen, wenn auch nicht in allen Einzelnheiten, den Vorſtellungen, welche man mit der Annahme der eben genannten Principien verbunden hatte: auf dem Gehalt an ſteinartiger oder verglasbarer Erde, welche in Miſchungen eingehend das Subſtrat derſelben abgebe, beruhe die Feuerbeſtändigkeit und Verglasbarkeit; auf dem Gehalt an fettiger Erde die Conſiſtenz, die Farbe, der Geſchmack u. ſ. w., auch die Verbrennlichkeit; auf dem Gehalt an der flüſſigen Erde die Geſchmeidigkeit der Metalle, auch Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, ferner Geruch, Glanz u. A. Becher bedient ſich übrigens öfters für dieſe ſupponirten Grundbeſtandtheile ſelbſt noch der für die ſ. g. chemiſchen Principien früher gebrauchten Benennungen, und an ältere Ausſprüche bezüglich der Miſchung einzelner Körper — der verſchiedenen Metalle z. B., deren Zuſammengeſetztheit aus den eben erwähnten drei Erden er ſonſt ganz beſonders ausführlich erörtert — erinnern auch ſeine Angaben oft. Die, welche ihm zunächſt folgten, ſcheinen es mit Becher als ein dem Letzteren zuzuerkennendes Verdienſt angeſehen zu haben, daß er — in einer Zeit, wo man oft zwiſchen dem ſchwefeligen, dem queckſilberigen Princip u. ſ. w. und dem gemeinen Schwefel, dem gewöhnlichen Queckſilber u. ſ. w. nicht unterſchied — jene Grundbeſtandtheile in abſtracterem Sinne erfaßte: als Träger wichtiger Eigenſchaften, welche erſtere man als in den verſchiedenen Körpern enthalten anzunehmen habe, um das Vorkommen dieſer Eigenſchaften und das Verhalten der Körper zu erklären. Es iſt hier nicht eine ſpeciellere Darlegung zu geben, wie Becher ſich die genannten Grundbeſtandtheile in die Miſchung der verſchiedenen Körper eingehend dachte: in die einfachere der mineraliſchen, an deren Betrachtung er zunächſt ſeine Deduction jener Grundbeſtandtheile anlehnte, und in die complicirtere der pflanzlichen und der thieriſchen Stoffe, welche er als aus denſelben Grundbeſtandtheilen zuſammenge-

ſetzt anſah, unter Vorausſetzung, daß dieſe darin zu nächſten Beſtandtheilen vereinigt ſein können. Und auch darauf nicht, wie er die Verbrennung ſich nicht nur als einen chemiſchen Vorgang dachte, welcher auf dem Gehalt an fettiger Erde und dem Ausſcheiden der flüchtigeren Theile beruhe, ſondern weſentlich auch als einen phyſikaliſchen oder mechaniſchen: eine Zertheilung des brennenden Körpers. Daran nur iſt hier noch zu erinnern, daß auch bei ihm die Analogie zwiſchen der Verbrennung entzündlicher Körper und der Verkalkung der Metalle durch Feuer noch nicht ſo erfaßt iſt, wie Dies gleich nach ihm durch Stahl geſchah und der Aufſtellung einer geſchichtlich wichtigſten Theorie: der Phlogiſtontheorie, zur Grundlage diente.

Auch die Einführung dieſer Theorie in die Chemie entſprach nicht ganz der Richtung, welche Boyle für die Erforſchung der Zuſammenſetzung der Körper vorgezeichnet hatte. Noch erhob man ſich nicht dazu, als Grundbeſtandtheile der Körper, als Elemente im chemiſchen Sinne ſolche Subſtanzen zu betrachten, die wirklich darſtellbar und für die Hülfsmittel der Chemie unzerlegbar ſind. Und doch war die Theorie, von deren weſentlichſtem Inhalt, von deren Begründung und Entwickelung wir jetzt Kenntniß zu nehmen haben, für eine gewiſſe Zeit von dem erheblichſten Nutzen für die weitere Entwickelung unſerer Wiſſenſchaft, wie irrig auch die Anſichten waren, welche man noch bezüglich der Zuſammenſetzung vieler Körper und namentlich bezüglich derjenigen Subſtanzen hatte, die als chemiſch einfachere anzuſehen ſeien.

Der Begründer dieſer Theorie war G. E. Stahl (1660 — 1734), der auch als Arzt und Lehrer der Heilkunde berühmt war und in der Geſchichte der letzteren Wiſſenſchaft als ſelbſtſtändiger Denker zu beſprechen iſt. Was er über die Zuſammenſetzung der Körper lehrte, knüpfte gleichfalls noch an ältere Vorſtellungen an. Unter den Lehren der ihm zunächſt Vorhergehenden waren es beſonders die von Becher, welche Stahl als einen Kern beſſerer Einſicht enthaltend betrachtete und in deren

Ausbildung er zu dem richtigen Verſtändniß gekommen zu ſein glaubte; und dieſem Vorgänger legte Stahl einen Antheil an der Vorbereitung der neuen Theorie bei, welcher auch für Andere und Frühere unter Denen beanſprucht werden könnte, die in vorausgegangenen Jahrhunderten ſich darüber ausgeſprochen hatten, wie die chemiſchen Eigenſchaften der Körper durch die Zuſammenſetzung derſelben bedingt ſeien. Das Princip der Veränderlichkeit der Körper durch Feuer iſt es, was Stahl als vorzugsweiſe wichtig in's Auge faßt: das Princip, welches ſchon lange unter verſchiedenen Benennungen, der des ſchwefeligen, öligen, fettigen u. a., angenommen worden war, in mineraliſchen Körpern und in ſolchen, die dem Pflanzen- und dem Thierreich entſtammen; das Princip, von welchem Einige geglaubt hatten, daß es — der Träger einer und derſelben Eigenſchaft — in verſchiedenen Subſtanzen mit einer gewiſſen Verſchiedenartigkeit enthalten ſein könne, Andere, daß es mit dem gemeinen Schwefel identiſch ſei; dieſes Princip, bezüglich deſſen ziemliche Confuſion darüber geherrſcht hatte, welcher Körper es eigentlich am Reinſten enthalte und ihm den Namen zu geben berechtigt ſei, was allerdings in dem ſiebenzehnten Jahrhunderte geſtattete, ebenſowohl die Brennbarkeit von Oelen auf den Gehalt an ſchwefeligem Princip als die des Schwefels auf den Gehalt an öligem Princip zurückführen zu wollen. Etwas abſtracter hatte, wie ſchon bemerkt, dieſes Princip wieder Becher aufgefaßt, deſſen fettige Erde keinen Anſpruch darauf machte, im reinen Zuſtande durch eine darſtellbare Subſtanz repräſentirt zu ſein; noch geläuterter, und eine Menge von Vorgängen in überſichtliche Beziehung bringend, waren die Anſichten und Darlegungen Stahl's. Auch er hielt noch an der, von alter Zeit her überkommenen und ſtets in Geltung gebliebenen Vorſtellung feſt, daß eine eminente chemiſche Eigenſchaft eines Körpers auf einem Gehalte deſſelben an einem beſtimmten Beſtandtheile beruhe. In dem Schwefel muß Etwas ſein, was ſeine Entzündlichkeit, in den Kohlen Etwas, was ihre Brennbarkeit bedingt. Iſt der eine dieſer Körper etwa in dem anderen ent-

halten, ihm seine Eigenschaften mittheilend? oder enthalten beide Körper verschiedene, ihnen Brennbarkeit verleihende Bestandtheile? oder haben beide Körper einen gemeinsamen Bestandtheil als den Träger dieser Eigenschaft? Letzteres war oft vermuthet worden; den experimentalen Beweis glaubte Stahl gefunden zu haben. Daß bei dem Verbrennen des Schwefels unter Mitwirkung von Luft oder von Salpeter Etwas zum Vorscheine kommt, was Vitriolsäure werden kann oder ist, was im reinsten Zustand als Vitriolsäure zu erhalten sei, war bekannt, und ziemlich allgemein war angenommen, daß der Schwefel aus Vitriolsäure und dem in ihm enthaltenen Brennbaren bestehe, welches letztere bei der Verbrennung entweiche. Stahl betrachtete als Beweis dafür, daß dieses Brennbare des Schwefels mit dem der Kohlen wirklich identisch sei, eine von ihm beobachtete Thatsache, welche es zweifellos mache, daß aus dem letzteren Brennbaren und Vitriolsäure Schwefel zusammengesetzt werden könne. Zur Bewerkstelligung dieser Synthese ist — wir folgen Stahl's Auffassung der hier in Betracht kommenden Vorgänge — die Vitriolsäure, um ihr die Flüchtigkeit bei höherer Temperatur zu benehmen, an fixes Alkali gebunden anzuwenden; glüht man nun das vitriolsaure Salz mit Kohlen, so vereinigt sich das Brennbare der letzteren mit der Vitriolsäure zu Schwefel und es resultirt eine wahre Schwefelleber, identisch mit der durch Erhitzen von gemeinem Schwefel mit Alkali erhaltenen, und aus jenem Präparat kann künstlich zusammengesetzter Schwefel mittelst Säuren ausgefällt werden. Der brennbare Bestandtheil des Schwefels ist also mit dem der Kohlen identisch. Letzterer ist es aber auch mit dem Bestandtheil, der bei der Vereinigung mit s. g. Metallkalken diese zu Körpern macht, welche neben den äußeren metallischen Eigenschaften Veränderlichkeit durch Feuer zeigen und durch die Ausscheidung dieses Bestandtheiles wieder zu Metallkalken werden; für die unedlen Metalle ist also der Gehalt an demselben Brennbaren, das in den Kohlen, und also auch an dem, das in dem Schwefel enthalten ist, mit Bestimmtheit erwiesen. Aber die Zuführung des für die Reduction

von Metallkalken nöthigen Brennbaren kann auch mittelſt Fett u. A. bewirkt werden; was dieſe Wirkung auszuüben vermag, muß daſſelbe Brennbare abzugeben vermögen, das in die Zuſammenſetzung der Metalle eingeht, muß alſo daſſelbe Brennbare enthalten, das auch in dem Schwefel u. ſ. w. enthalten iſt.

Das war die Argumentation, auf welche hin Stahl das Princip der Brennbarkeit als überall ein und daſſelbe anſah, als den verbreitetſten unter den Grundbeſtandtheilen der Körper, als die Subſtanz, auf deren Vorhandenſein, deren Weggang aus einem Körper oder Uebergang aus einem in einen anderen die wichtigſten chemiſchen Vorgänge beruhen. Die Erkenntniß dieſes Princips bedinge richtigere Einſicht in alle dieſe Vorgänge, gebe Aufſchluß über die Zuſammenſetzung der Körper im Allgemeinen. — Was mit dieſer Betrachtung für die Chemie gewonnen wurde, beurtheilen wir richtig, wenn wir Das, was die erſtere einſchloß und mit ſich brachte, nicht etwa nur mit Dem vergleichen, was die Wiſſenſchaft ſpäter, weiter vorſchreitend, erkannte, ſondern auch mit Dem, was an Anſichten über die Zuſammenſetzung der Körper, was an Erklärungen chemiſcher Erſcheinungen vorher ausgeſprochen und verſucht worden war. Noch nie war eine ſolche Aneinanderfügung chemiſcher Vorgänge, noch nie eine Erfaſſung analoger Vorgänge als ſolcher, noch nie waren chemiſche Erklärungen mit ſolcher Klarheit und mit ſolcher überzeugender Einfachheit gegeben worden. Wenn Stahl auf die früheren verworrenen und unzureichenden Ausſprüche und andererſeits auf Das blickte, was ſeine Theorie an Ueberſichtlichkeit der Thatſachen und an Möglichkeit gewährte, viele und mannichfaltig erſcheinende von einer an ſich einfachen und doch viel umfaſſenden Anſicht aus abzuleiten: da konnte er wohl auf dieſe Theorie ſtolz ſein; und er war es auch.

Mit Einem Namen ſei das Princip der Brennbarkeit zu bezeichnen, in welchen Körpern es auch enthalten ſei, aber mit einem Namen, der nicht wie die für es früher vorgeſchlagenen Benennungen verwirrend ſei und zu Verwechſelungen Veranlaſſung geben könne; als das Phlogiſton bezeichnete es Stahl.

Der Beweis dafür, daß das Phlogiſton wirklich exiſtire, war für ihn vollauf genügend durch das Feſthalten an der damals noch unbezweifelten Anſicht gegeben, daß bemerkenswerthe Eigenſchaften der Körper durch etwas materiell in ihnen Enthaltenes bedingt ſein müſſen, und durch die Würdigung Deſſen, was die Vorausſetzung jener Subſtanz als einer exiſtirenden nütze. Für ſolche Subſtanzen, wie Grundbeſtandtheile, deren eigentlichſtes Weſen gerade darin beſtehe, daß ſie in den der Unterſuchung zu unterwerfenden Körpern enthalten ſeien, einen Beweis der Exiſtenz in der Richtung zu verlangen, daß dieſe Subſtanzen für ſich darſtellbare ſeien, kam faſt allen damals mit ſolchen Fragen ſich Beſchäftigenden gar nicht in dem Sinn; was Boyle in dieſer Beziehung vorbereitet hatte, war noch nicht fruchtbringend geworden. Der Bedeutung und der Würde des Phlogiſtons entſprach es gar nicht, etwas für ſich Darſtellbares, Greifbares zu ſein. Es wäre deßhalb ein ganz vergebliches Bemühen, ausfindig machen zu wollen, welchen der uns jetzt bekannten Stoffe Stahl als das Phlogiſton betrachtet habe. Der Körper, welcher wohl am Meiſten Phlogiſton enthalte, meinte Stahl, ſei der von der Flamme brennender Oele abgeſetzte Ruß; und daß er unter dem Phlogiſton namentlich Kohlenſtoff verſtanden habe, könnte man auch daraus zu folgern verſucht ſein, wie er ſich über den nothwendigen Gehalt organiſcher Körper an Phlogiſton äußert, wie er ſich — in einer, den in neuerer Zeit klarer erfaßten Anſichten über den Kreislauf des Kohlenſtoffs in der Natur vorgreifenden Weiſe — darüber ausſpricht, daß das Phlogiſton bei der Verbrennung, bei Fäulniß-Vorgängen u. A. ſich in die Atmoſphäre zertheile, aus dieſer in die Zuſammenſetzung der Pflanzen eintrete, welche ihren Phlogiſtongehalt vorzugsweiſe der Luft entnehmen, aus den Pflanzen unmittelbar oder mittelbar in die Zuſammenſetzung der thieriſchen Organismen. Aber eine ſolche Schlußfolgerung, und was an ſie ſich knüpft, wäre ein großer Irrthum. Das Phlogiſton, lehrte Stahl, ſei zwar ſehr geneigt, ſtarre Verbindungen zu bilden, aber für ſich weder in ſtarrer noch in flüſſiger Form zu erhalten; als der ſpäteren

Meinung, in der Form eines Gaſes (des Waſſerſtoffgaſes) könne man das Phlogiſton im reinen Zuſtande haben, bereits nahe kommend könnte man es wiederum anſehen, daß Stahl auch noch ausſprach, das Phlogiſton ſei als eine ſehr ausdehnſame Subſtanz der feinſten Verbreitung in die Luft ganz beſonders fähig: hätte er nur eine richtigere Vorſtellung von der Exiſtenz verſchiedener Gaſe gehabt, hätte er nicht ſelbſt dieſe Behauptung ſpäter wieder zurückgenommen, wäre überhaupt das Nachſpüren, welche Eigenſchaften dem für ſich dargeſtellten Phlogiſton beigelegt worden ſeien, zuläſſig. Aber das Phlogiſton exiſtirte nur als ein Träger gewiſſer Eigenſchaften der Körper, als ein Hülfsmittel gewiſſer Betrachtungen. Es bedingt alſo namentlich die Verbrennlichkeit; es iſt in allen den Körpern enthalten, welche mehr oder weniger verbrennlich ſind, aber auch in den leichteſt verbrennlichen iſt dem Gewichte nach nur wenig von ihm enthalten. Es geht bei allen ſolchen Vorgängen, die wir als Reductionserſcheinungen bezeichnen, den ihnen unterworfenen Körpern zu; es tritt bei allen Verbrennungen und allgemein bei allen ſolchen Vorgängen, die wir als Oxydationserſcheinungen bezeichnen, aus den ihnen unterworfenen Körpern aus. Dieſes Austreten kann langſamer, kann ſchneller vor ſich gehen; dafür, daß es unter Feuererſcheinung ſtatt habe, iſt nöthig, daß das Phlogiſton raſcheſte Wirbelbewegung annehme, und Dieſes wiederum iſt für das Phlogiſton nur möglich, wenn es an etwas Anderes gebunden war und wenn es eine genügende Luftmenge vorfindet, um in ſie überzugehen; das Phlogiſton iſt nicht an ſich Feuer, ſondern es iſt vorzugsweiſe geeignet zu der Bewegung, auf welcher die ſ. g. Feuererſcheinungen beruhen. Was bei dem, durch Verbrennen an der Luft oder durch Erhitzen mit Salpeter o. a. bewirkten Weggang des Phlogiſtons bleibt, iſt das mit ihm zu dem verbrannten Körper verbunden Geweſene. Die in ſolcher Art angeſtellte Analyſe der unedlen Metalle läßt ebenſowohl erkennen, daß in denſelben neben Phlogiſton ſ. g. Metallkalk als ein Beſtandtheil enthalten iſt, wie es die oben (S. 46) beſprochene Syntheſe dieſer Metalle thut; daß der Metallkalk mehr wiegt,

als das Metall, aus welchem er entstanden, beachtete Stahl entweder nur nebenbei, der Thatsache selbst keine erhebliche Wichtigkeit beilegend, oder er stimmte, das Zutreten von etwas Wägbarem zu dem Metallkalke läugnend, der S. 42 erwähnten Behauptung Kunckel's als der die richtige Erklärung gebenden bei. Ebenso zeigt die Analyse wie die Synthese des Schwefels, daß er neben Phlogiston Vitriolsäure enthält. Für den flüchtigen Körper, welcher bei dem Verbrennen des Schwefels an der Luft entsteht oder auch bei der gemäßigteren Einwirkung von Phlogiston auf Vitriolsäure: für diesen Körper, welchen Stahl zuerst genauer untersuchte und als eine eigenthümliche Säure erkannte, folgt aus dem eben Bemerkten, daß derselbe weniger Phlogiston enthält als der Schwefel, aber doch eine Verbindung von Phlogiston mit Vitriolsäure ist; er stellt sich seiner Zusammensetzung nach zwischen diese Säure und den Schwefel.

Was die Verdienste der Theorie waren, über deren Aufstellung in dem Vorhergehenden berichtet wurde und welche sich in der von Stahl einmal eingeschlagenen Richtung weiter ausbildete und über immer mehr Thatsachen erstreckte, erhellt schon aus dem hier Dargelegten; ihrer Irrthümer brauche ich nicht besonders zu gedenken. Die Phlogistontheorie lehrte Irriges, wo es sich um die Angabe der Zusammensetzung eines einzelnen Körpers, um Erklärung der Veränderung der Zusammensetzung desselben bei chemischen Vorgängen handelt. Aber sie lehrte Richtiges in der gemeinsamen Betrachtung einer größeren Zahl chemischer Vorgänge: welche unter ihnen analoge seien, welche auf derselben Ursache beruhen; sie lehrte Richtiges für einzelne Reihen von Körpern, angebend, welcher unter ihnen bezüglich der Zusammensetzung sich zwischen andere stelle.

Nur Das, was die Phlogistontheorie an Grundgedanken und umfassenderen Ansichten hatte, kann in diesem Ueberblick über die frühere Entwickelung der Chemie betrachtet werden. Davon ist hier abzustehen, genauer zu erörtern, wie Stahl's Lehren in Manchem noch an frühere Irrthümer erinnern — auch z. B. die, daß das Princip der Brennbarkeit wesentlich auf die Farbe

eines es enthaltenden Körpers Einfluß ausübe —, oder wie er Beobachtungen unrichtig deutend noch manche irrige Behauptung aufstellte, deren Anerkennung auf seine Autorität hin sich längere Zeit erhielt und deren Widerlegung durch dieselbe erschwert wurde; auf Einzelnes komme ich später kurz zurück, wo ich zusammenzufassen habe, auf welche Entwickelungsstufe die Chemie vor Lavoisier's Eingreifen in sie gehoben war, und da auch auf manche richtige Wahrnehmung, die wir ihm verdanken. Wir verfolgen auch Stahl's Ansichten, die am Klarsten für die, auch nach seiner Meinung einfacher zusammengesetzten mineralischen Körper ausgesprochen sind, nicht bis zu den, nicht wohl in Kürze wiederzugebenden Vorstellungen, welche er über die Zusammensetzung der pflanzlichen und der thierischen Körper, der aus ihnen sich bildenden Körper und über die Beziehungen derselben unter einander von Becher angenommen oder sich gebildet hatte; Wasser und Phlogiston betrachtete er als die in diesen Körpern vorwaltenden Grundbestandtheile, aber auch Salziges u. A. sei darin enthalten, und wiederum werden diese entfernteren Bestandtheile als zu verschiedenen nächsten vereinigt in den, jetzt als organische bezeichneten Körpern angenommen. Der Vermuthung war hier ein weiteres Feld eröffnet, als bei den mineralischen Körpern, und weniger, als bei der Beurtheilung der letzteren, waren die Aussprüche über die Zusammensetzung in directer Bezugnahme auf Beobachtungsresultate. — Daran aber ist hier zu erinnern, daß Stahl mit der Erkenntniß des Phlogistons, der Metallkalke, der Vitriolsäure u. s. w. als einfacherer Bestandtheile zusammengesetzter Körper nicht die Grenze erreicht zu haben glaubte, bis zu welcher die Chemie in der Erforschung gehen könne, aus welchen Elementen die Körper aufgebaut sind. Eine Art Mißtrauen in die Hülfsmittel der experimentalen Chemie und damit verknüpft das Bedürfniß, in Speculationen Ersatz zu suchen, ließ in jener Zeit und noch lange nachher über Das hinausschweifen, was die Versuche direct lehrten oder zunächst zu ergeben schienen. Davon, daß Wasser der eigentliche Urstoff sein könne oder Wasser und Erde die Grundbestandtheile

aller Körper, ſpricht auch noch Stahl. Darauf, daß die Metallkalke ſelbſt noch aus einfacheren Erden zuſammengeſetzt ſeien, wird bei ihm hingewieſen. Darüber, daß unter den damals als „Salze" bezeichneten Körpern zuſammengeſetztere von einfacheren (Säuren und Alkali) zu unterſcheiden und die erſteren als durch die Vereinigung der letzteren gebildet zu betrachten ſeien, geht Stahl in ſeinem Verſuche des Nachweiſes hinaus, daß die einfacheren Salze ſelbſt noch zuſammengeſetzt ſeien, aus einer zarten Erde mit Waſſer innig verbunden beſtehen; aber wie er ſich auch ſolchen Vermuthungen als ihm wohlbegründet erſcheinenden hingab: ſie hinderten ihn doch nicht, für ſehr ähnliche derartige Subſtanzen die Verſchiedenheit wahrzunehmen, z. B. in der Baſis des Kochſalzes ein eigenthümliches, von dem gewöhnlichen (dem Kali) verſchiedenes Alkali zu erkennen.

Die Chemie bildet ſich jetzt als ein Zweig der Naturwiſſenſchaften weiter aus: nicht mehr beirrt durch die Beſchäftigung mit der Löſung alchemiſtiſcher Aufgaben, welchen bei den nun zu beſprechenden Repräſentanten unſerer Wiſſenſchaft zwar zunächſt manchmal noch Beachtung, aber dann ſtets nur ſehr untergeordnete, geſchenkt wird; nicht mehr in der einſeitigen Auffaſſung, daß die Chemie weſentlich als die Grundlage der Heilkunde oder als Hülfsmittel für dieſelbe abgebend anzuſehen und zu fördern ſei. Keineswegs aber wird die Chemie in dieſer richtigeren Erkenntniß ihrer Aufgabe den Vertretern der Heilkunde etwas Fremdes. Es war ein ſchönes Vermächtniß der vorher vorzugsweiſe eingehaltenen mediciniſch-chemiſchen Richtung an die Zeit, in welcher die Chemie vor Allem als Naturforſchung betrieben wird: das Intereſſe, welches ausgezeichnete Aerzte immer noch an ihr nehmen, auch wenn ſie erkennen, daß die Aufgabe der Chemie nicht ſo, wie man Dies früher geglaubt hatte, mit der Aufgabe der Heilkunde zuſammenfalle, und wenn ſie vielmehr vor dem Mißbrauche der Chemie für die Medicin warnen. Von jeder ſolchen Verſchmelzung der Chemie mit der Heilkunde hielt ſich gerade Stahl fremd, und Daſſelbe thaten ſeine, ebenfalls als

Aerzte so berühmten zwei Zeitgenossen, deren sogleich zu gedenken sein wird: Hoffmann und Boerhave. Als ganz gesonderte Gebiete des Forschens bearbeiten diese Männer einerseits die Chemie, andererseits die Heilkunde, und vor den Irrthümern einer zu weit getriebenen Benutzung der ersteren für die letztere zurückschreckend fallen sie fast in das andere Extrem: der Chemie alle Bedeutung für die Erkenntniß der normalen und der krankhaften Processe im menschlichen Organismus abzusprechen.

Was durch Stahl an Uebersichtlichkeit für viele Erscheinungen, an Einfachheit für die Erklärung vieler Vorgänge geboten war, fand Eingang in die Chemie, des Widerspruches und der Bedenken Einzelner ungeachtet; weitaus die meisten Chemiker bekannten sich bald zu Stahl's Lehren: Viele ihnen in Allem sich anschließend, Andere das Wesentliche dieser Lehren annehmend aber in der Art, daß sie nicht an Stahl's Aufstellung derselben sondern darüber hinaus an ältere Meinungen anzuknüpfen sich den Anschein gaben. — Was zu Stahl's Zeiten gegen seine Ansichten geltend gemacht wurde, war seltener nur eine unmittelbare Bestreitung derselben, öfter eine mittelbare, durch Erhebung von Zweifeln, ob sie wirklich hinlängliche Begründung haben und ob Einzelnes nicht anders aufzufassen sei. Und die geradezu ausgesprochenen Bestreitungen gingen nicht von Männern aus, deren auch sonst etwa erworbene Autorität schwerer in's Gewicht gefallen wäre; spurlos verhallte z. B., daß — noch während Stahl lebte und an demselben Orte (Halle), an welchem Dieser die Phlogistontheorie proclamirt hatte — ein sonst sehr wenig bekannter G. F. Stabel sich gegen die Annahme des Phlogistons aussprach, weil, was den vermeintlichen Gehalt unedler Metalle an Phlogiston betreffe, die Thatsachen irrig gedeutet worden seien und vielmehr einer solchen Annahme geradezu widersprechen: die Verkalkung eines solchen Metalles könne nicht auf dem Weggang eines Bestandtheils, des Phlogistons, beruhen, denn bei bei diesem Vorgange nehme das Gewicht nicht ab sondern zu, und die Reduction eines Metallkalkes nicht auf dem Zutreten von Phlogiston, denn das Gewicht des ersteren

werde hiebei nicht größer sondern kleiner. Was bedeutendere Männer von Stahl's Ansichten Abweichendes lehrten, widersprach denselben mehr in Einzelnem als durchweg. In Deutschland war der berühmte F. Hoffmann (1660—1742), dem die analytische Chemie und namentlich die chemische Kenntniß der Mineralwasser so Erhebliches verdankte und dessen Scharfsinn die Magnesia und die Thonerde als eigenthümliche Erden erkennen ließ, wohl der Ansicht, daß der Schwefel aus Säure und Phlogiston zusammengesetzt sei, entzündbare Körper etwas als Phlogiston zu Bezeichnendes enthalten, aber zweifelnd äußerte er sich darüber, ob die Reduction der Metallkalke wirklich auf der Zuführung von Phlogiston, die Verkalkung auf dem Weggehen desselben Bestandtheiles beruhe, oder ob nicht im Gegentheil ein, von Hoffmann ziemlich unbestimmt als ein saurer bezeichneter Stoff bei der Verkalkung der Metalle denselben zutrete, bei der Reduction durch das Reductionsmittel absorbirt werde. In Holland ging H. Boerhave (1668—1738), dessen Elementa chemiae als Lehrbuch unserer Wissenschaft mit Recht so hochgeschätzt waren, über die ihm doch gut bekannten Stahl'schen Ansichten hinweg, sie nicht direct bekämpfend aber indirect vor ihnen als weniger begründeten warnend, und namentlich zog er in Zweifel, ob wirklich die Metalle aus erdigem Bestandtheil und dem Princip der Brennbarkeit zusammengesetzt seien. Bei beiden Männern, welche für die Förderung und die Verbreitung chemischer Kenntnisse so viel gethan haben, bei manchen Anderen, welche sich in ähnlicher Weise äußerten, trat aber gerade Das, was wir in der Stahl'schen Lehre so hoch zu stellen haben: das Erfassen analoger Vorgänge als solcher, wenn auch mit unrichtiger Deutung, wieder zurück. — Andererseits nahmen auch Manche Das an, was Stahl's Lehre ihnen an Fortschritt der chemischen Erkenntniß in sich zu schließen schien, aber scheinbar selbstständig an frühere Ansichten anknüpfend und für den Ausdruck der neuen erweiterten Vorstellungen noch ungeeignete ältere Benennungen, gerade für das Princip der Brennbarkeit, gebrauchend. So einer der Chemiker, die an dem Ende des siebenzehnten und

in dem Anfange des achtzehnten Jahrhunderts in Frankreich neben dem bereits beſprochenen Lemery hervorragendere waren: W. Homberg (1652—1715), welcher auch ſeinerſeits darzulegen ſuchte, daß in den verbrennlichen Mineralien und in den pflanzlichen Subſtanzen daſſelbe Princip der Brennbarkeit enthalten ſei, das er indeß noch immer als Schwefel bezeichnete; in dieſem Sinne ſprach er von dem Schwefel des gemeinen Schwefels, welcher letztere außer dieſem Princip der Brennbarkeit auch Säure, Erde und ſelbſt eine geringe Menge eines metalliſchen Beſtandtheiles enthalte. Und ebenſo bezeichnete nach dem Bekanntwerden von Stahl's Anſichten, dieſelben gleichfalls im Weſentlichen annehmend, St. F. Geoffroy (1672—1731) das, was der Erſtere Phlogiſton genannt hatte, noch als ſchwefeliges oder öliges Princip oder das im Eiſen angenommene Brennbare gar als den bituminöſen Beſtandtheil deſſelben, und Cl. J. Geoffroy (1686—1752) das Brennbare, welches bei dem Erhitzen von Pottaſche mit thieriſchen Stoffen der erſteren zutrete und das Alkali fähig mache, ſ. g. Blutlauge und Berlinerblau zu bilden, immer noch als das ſchwefelige Princip. Aber dieſe Sprödigkeit, die Annahme neuer Anſichten durch den Gebrauch der zum Ausdruck derſelben gewählten neuen Bezeichnungen offen anzuerkennen, wurde dann auch abgeſtreift, und in Frankreich die Lehre vom Phlogiſton ſchließlich ſo rückhaltlos adoptirt, wie in Deutſchland, wo dieſelbe bald ganz eigentlich heimiſch geworden war und längere Zeit Vortheile, dann Nachtheile brachte: Vortheile auch hier zunächſt darin, wie neue Arbeiten dieſer Lehre ſich anfügten, den Inhalt derſelben vervollſtändigend und für die Darlegung neuer Reſultate eine verſtändlichere und den verſchiedenen Chemikern gemeinſame Ausdrucksweiſe findend; Nachtheile, ſofern ſpäter gerade für Deutſchland das Feſthalten an der hier als national betrachteten Lehre länger die Anerkennung Deſſen hinderte, was dieſe Lehre berichtigte und an ihre Stelle trat, als es wohl ſonſt der Fall geweſen wäre.

Von einer Beſtreitung der Phlogiſtontheorie war aber noch nicht die Rede für diejenigen Forſcher, welche in Deutſchland

um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts die Chemie vorzugsweise repräsentirten. Da, wo Stahl zuletzt lebte und die Reihe verdienstvoller Chemiker einleitete, welche hier in kaum unterbrochener Folge zu dem Vorschreiten unserer Wissenschaft mächtig beigetragen haben: zu Berlin waren es nach K. Neumann (1683—1737), der seinen Zeitgenossen als bedeutender Chemiker galt, namentlich J. H. Pott (1692—1777) und A. S. Marggraf (1709—1783), welche dieser Theorie ganz zustimmten und ihrer Zustimmung durch das Ansehen Gewicht gaben, das ihnen auf Grund ihrer selbstständigen Leistungen zuerkannt wurde: Pott, welcher vorzugsweise das Verhalten mineralischer Substanzen bei hoher Temperatur zum Gegenstande seiner Versuche machte und dessen Angaben über die Einwirkung der Hitze auf die verschiedenen Erden und Gesteine und Gemische derselben längere Zeit die Grundlage Dessen ausmachten, was man über diesen Gegenstand wußte; Marggraf welcher im Gegensatze hierzu vorzugsweise das Verhalten der Körper auf nassem Weg untersuchte, in dieser Richtung unsere Wissenschaft mit neuen Wahrnehmungen bereicherte, die analytische Chemie die erheblichsten Fortschritte machen ließ, die damals noch nöthigen Beweise dafür beibrachte, daß das Natron ein eigenthümliches Alkali ist, die Magnesia und die Thonerde eigenthümliche Erden sind, und der Ansicht der hervorragendsten Autoritäten der zunächst vorausgegangenen Zeit entgegen zeigte, daß das vegetabilische Alkali keineswegs erst bei dem Verbrennen von Holz, dem Glühen von Weinstein u. s. w. durch Zusammenfügung anderer Bestandtheile dieser Körper entsteht, sondern in ihnen präexistirt. — Und ebenso wenig ging eine Bestreitung der Phlogistontheorie von den Männern aus, welche um jene Zeit zu Paris Das, was man in Frankreich von der Chemie wußte und für sie arbeitete, vor Anderen repräsentirten: von J. Hellot (1685—1766), welcher neben seinen Bestrebungen, die technische Anwendung der Chemie (für die Porcellanfabrication, die Färberei u. A.) zu fördern, auch für die reine Chemie Schätzbares geleistet hat; von H. L. Duhamel du Monceau

(1700—1781), dessen Eifer für andere Zweige der Wissenschaft und namentlich für die Botanik eine erfolgreiche Beschäftigung mit der Chemie nicht ausschloß, in welcher er eine Reihe selbstständiger Untersuchungen ausgeführt und in deren Geschichte genannt zu werden, er durch den von ihm zuerst vollständiger erbrachten Beweis für die schon von Stahl gemachte Wahrnehmung, daß die Basis des Kochsalzes ein eigenthümliches Alkali ist, sich ein Anrecht erworben hat; von P. J. Macquer (1718—1784), dem Hauptvertreter der Phlogistontheorie in Frankreich zu jener Zeit und noch dann, als die Bekämpfung dieser Lehre fast schon sich zur Besiegung derselben gestaltet hatte, einem Forscher, welchem die Chemie eine größere Zahl anerkennenswerther Arbeiten verdankt, und einem Schriftsteller, dessen Werke ganz besonders Anhaltspunkte dafür gewähren, über den Zustand unserer Wissenschaft und über die in ihr gültigen Ansichten während der Decennien urtheilen zu lassen, die dem Sturze der Phlogistontheorie vorausgingen; ich beziehe mich in der Uebersicht, welche ich über die Ausbildung der Chemie zu jener Zeit bald zu geben habe, öfters auf sie.

Für die Geltendmachung der Betrachtungsweise, welche diese Theorie zu jähem Sturze brachte, übte sich unsere Wissenschaft gleichsam vorerst an einem weniger umfassenden Gegenstand: an der Frage über die Beziehung, in welcher die ätzenden Alkalien zu den s. g. milden (den kohlensauren, wie man sie später nannte) stehen. Die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse war es, welche die bis dahin allgemein angenommene Stahl'sche Lehre über die Verbrennung und die Verkalkung als eine irrige erkennen ließ; die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse war es auch, welche schon vorher in Schottland J. Black (1728—1799) zur Aufstellung der, jene Beziehung der verschiedenen Zustände der Alkalien betreffenden Ansicht führte, welche wir jetzt noch als die richtige anerkennen. Die um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts fast allgemein gültige Lehre war die, daß es mit zu den wesentlichen Eigenschaften der Alkalien, für den reinen

Zuſtand derſelben, gehöre, mit Säuren aufzubrauſen. Der Kalk war als etwas den Alkalien Naheſtehendes ſchon lange erkannt; der milde Kalk (der Kalkſtein) könne nun durch Brennen zu ätzendem werden, auf Grund davon, daß ihm Feuermaterie zutrete, und wiederum könne mildes Alkali — Pottaſche z. B. — dadurch zu ätzendem werden, daß man es mit ätzendem Kalk behandele, auf Grund davon, daß der Aetzkalk die in ihm enthaltene Feuermaterie, den Träger der Kauſticität, an das Alkali abgebe. Und wo in jener Zeit über dieſen Gegenſtand Anſichten ausgeſprochen wurden, welche mit der ſoeben kurz in Erinnerung gebrachten Lehre nicht ganz übereinſtimmten, war ebenſowenig das Richtige getroffen, vielmehr durchweg Das unbeſtritten gelaſſen, daß mildes, mit Säuren aufbrauſendes Alkali das Einfachere, ätzendes, dieſe Erſcheinung nicht mehr zeigendes etwas Zuſammengeſetzteres, durch Zutreten von noch Anderem Reſultirendes ſei. Black widerlegte (1755) dieſe Meinung, durch Verſuche, welche er über die beiden Zuſtände der Magneſia, den milden und den ätzenden, und den Uebergang des einen in den anderen anſtellte, und durch richtige Deutung Deſſen, was ihm Gewichtsbeſtimmungen hierbei ergaben. Für die Magneſia, die ſo lange mit dem Kalk verwechſelt worden war, beſtätigte er dabei dieſchon von Hoffmann ausgeſprochene Eigenthümlichkeit derſelben; aber die Analogie der Magneſia mit dem Kalk und daß, was für die erſtere in Betreff der Beziehung des milden zu dem ätzenden Zuſtande ſich ergebe, auch für den Kalk gelte und dann auch für die Alkalien, blieb dabei gewahrt. Und eine glückliche Fügung war es, daß Black ſeine Verſuche gerade mit der Magneſia anſtellte: der alkaliſchen Erde, für welche der Uebergang aus dem milden in den ätzenden Zuſtand bei niedrigerer Temperatur ſtatt hat und die Gewichtsänderungen bei dem Uebergang aus einem der genannten Zuſtände in den anderen größer ſind, als bei irgend einem anderen der damals bekannten, hier in Betracht kommenden Körper. Black fand es auffallend, daß Aetzkalk, wenn er an der Luft zu mildem wird, nicht in Folge des Weggangs der darin ange-

nommenen Feuermaterie leichter werde; aber darüber hinaus, nur ein Bedenken gegen die Richtigkeit der herrschenden Ansicht zu erheben, ging er mit der Erkenntniß, durch was denn wirklich der Unterschied zwischen dem milden Zustand und dem ätzenden bedingt sei. Daß die milde Magnesia bei der Ueberführung in ätzende durch Glühen bedeutend an Gewicht verliert, daß Dieses auf dem Weggang einer im freien Zustande luftförmigen Substanz beruht, daß die geglühte Magnesia sich ohne Aufbrausen und Entwickelung dieser Substanz in Säuren löst aber als milde durch milde Alkalien gefällt wird, letzteren den Gehalt an dieser Substanz entnehmend, und daß nach dem Glühen einer gewissen Menge milder Magnesia, Lösen des Rückstandes in Säure, Fällen mit mildem Alkali selbst wieder das ursprüngliche Gewicht an milder Magnesia erhalten wird: diese durch Versuche festgestellten Résultate begründeten seine Ueberzeugung, daß, im Gegensatze zu dem bis dahin für wahr Gehaltenen, nicht die milden sondern die ätzenden Alkalien das Einfachere sind, die ersteren aber Verbindungen der letzteren mit einer Substanz, welche, in diesen Verbindungen fixirt, im freien Zustande flüchtig, luftförmig ist, aus einigen dieser Verbindungen durch Hitze, aus allen durch Säuren ausgetrieben werden kann und die Ursache des Aufbrausens abgiebt. Die s. g. fixe Luft, deren Bildung bei dem Athmen und bei dem Verbrennen von Kohlen, deren Identität mit der bei der Gährung sich entwickelnden Luftart Black auch erkannte, wurde als ein Körper nachgewiesen, welcher Verbindungen eingehen kann mit ätzenden Alkalien, sie durch theilweises Aufheben ihrer characteristischen Eigenschaften zu milden machend. — Ein Vorspiel gab diese Untersuchung und die in ihr sich erfolgreich geltend machende Betrachtungsweise, daß das Leichterwerden eines Körpers den Verlust an einem Bestandtheil und das Schwererwerden eines Körpers das Eingehen desselben in eine Verbindung anzeigt, für den Kampf gegen die Phlogistontheorie ab, welcher zwanzig Jahre später ernstlich begonnen wurde, dieselben Anhaltspunkte zur Beurtheilung benutzend, wann man einen Körper als einen Bestand-

theil verlierend, wann ihn als in Verbindungen eingehend zu betrachten habe. Und merkwürdig ist noch, daß für die Verbrennungstheorie, die dann an die Stelle der Lehre vom Phlogiston trat und in welcher zunächst die bei Verbrennungsvorgängen zum Vorscheine kommende Wärme als auf einem Freiwerden der in dem Sauerstoffgas gebundenen Wärme beruhend angesehen wurde, — daß für diese Theorie wiederum Black der gewesen war, welcher (um 1760) den Begriff der gebundenen Wärme in elastischen Flüssigkeiten erfaßt und ihn in die Wissenschaft eingeführt hatte: durch seine Erkenntniß, daß bei dem Schmelzen eines starren Körpers, bei dem Uebergang eines Körpers aus dem tropfbar-flüssigen in den elastisch-flüssigen Zustand Wärme latent und daß diese latente Wärme bei der Abänderung des Zustandes in entgegengesetzter Richtung wieder frei wird.

In der s. g. fixen Luft lernte man zuerst einen mit wichtigen chemischen Eigenschaften begabten luftförmigen aber von der gemeinen Luft verschiedenen Körper kennen. Van Helmont's Unterscheidung besonderer luftförmiger Körper, der Gase, von der gemeinen Luft war nicht zur Anerkennung gekommen, und in so vielerlei Weise man auch vor Black „künstliche Luft" dargestellt hatte: eine wesentliche Verschiedenheit derselben von der atmosphärischen Luft war nicht zugestanden, nur eine Verschiedenheit der Eigenschaften in Folge von Beimischungen angenommen worden. Nicht sofort für alle, aber doch für sehr viele Chemiker war Black's Untersuchung der fixen Luft und der Nachweis der sie, gerade der atmosphärischen Luft gegenüber, als eine besondere Luftart auszeichnenden Eigenschaften der Grundstein, auf welchen sich die Anerkennung stützte, daß die Luftform nicht etwa nur Einem Körper zusteht, sondern eine Aggregatform ist, welche untereinander ebenso verschiedenen Körpern zukommen kann, wie die mannichfaltigen starren, die mannichfaltigen flüssigen Körper unter einander verschieden sind. In der Auffindung anderer

Luftarten, in dem Nachweis ihrer Eigenthümlichkeit, in der Unterſuchung ihres chemiſchen Verhaltens und ihrer Beziehungen zu anderen Subſtanzen bildete ſich nun unſere Wiſſenſchaft zunächſt ganz hauptſächlich weiter aus, einen Zeitraum hindurch, deſſen vorwaltenden Character man denn auch in der Art bezeichnete, daß man die „pneumatiſche Chemie" als die vorzugsweiſe zu bearbeitende hervorhob, ähnlich etwa, wie in neuerer Zeit die organiſche Chemie als das die Arbeiten der Chemiker vorzugsweiſe beſchäftigende Gebiet hervortritt und als das, die in der jetzigen Phaſe der Entwickelung zunächſt anzuſtrebende Förderung des Wiſſens gewährende von Vielen hervorgehoben wird. Und in der That: für jede der großen Fragen, welche in der nun zu beſprechenden Zeit die Chemiker in Anſpruch nehmen und anders beantwortet werden, als Dies bisher geſchehen, ſpielt die Kenntniß gasförmiger Körper und die Art, wie man ſie und ihr Verhalten betrachtet, eine Hauptrolle.

Mehrere Männer, die ſich noch ganz zu der Phlogiſtontheorie bekennen, zeichnen ſich durch wichtige Leiſtungen gerade in dieſer Richtung aus; ihre Arbeiten greifen vielfach in einander ein, und eine gedrängtere Darlegung der Verdienſte jedes Einzelnen wird dadurch erſchwert. Aber Keiner unter ihnen hat auf dem Felde der pneumatiſchen Chemie, was die Anzahl neu entdeckter eigenthümlicher Luftarten betrifft, eine reichere Ernte gehalten, als der Engländer J. Prieſtley (1733—1804). Nicht, daß er dieſes Feld durch ſyſtematiſch ausgeführte Unterſuchungen beſtellt und in conſequenter Beſchäftigung mit der Löſung großer wiſſenſchaftlicher Probleme eine Entdeckung nach der andern gemacht hätte; ſondern mehr vereinzelt als zuſammenhängend ſtehen ſeine Entdeckungen da, und wie oft er auch auf denſelben Gegenſtand zurückkommt, aphoriſtiſch mehr ſind ſeine Mittheilungen, als daß ſie die chemiſche Geſchichte eines Körpers, namentlich was die Beziehungen desſelben zu anderen betrifft, zum Abſchluß hätten bringen wollen. Prieſtley, welcher ſich auf ſo verſchiedenen Gebieten des Wiſſens verſucht hat, kam an die Beſchäftigung mit Chemie, ohne mit Dem irgend gründlicher bekannt zu

Thieren innerhalb eines abgeſchloſſenen Raumes gemeiner Luft dieſe verdorben, d. h. zur Unterhaltung des Verbrennens und des Athmens ungeeignet wird, aber im Gegenſatze zu ſeiner Vermuthung, daß lebende Pflanzen ebenſo auf die Luft wirken möchten wie lebende Thiere, ergab ſich ihm, daß Luft, welche durch die erſtgenannten Vorgänge verdorben war, durch das Wachſen von Pflanzen in ihr wieder verbeſſert wird. Für die Prüfung, in wie weit Luft durch gewiſſe Einwirkungen verdorben oder wieder verbeſſert worden ſei, fand er bald (1772) ein geeigneteres Mittel als das zuerſt, übrigens von ihm auch ſpäter noch gern angewendete: zu beobachten, wie ſich eine Maus in ſolcher Luft befinde und wie lange ſie in einem gewiſſen Raume derſelben anſcheinend ungefährdet zu verweilen vermöge; die Raumverminderung, welche ſich bei dem Zuſammenbringen von Luft mit ſ. g. Salpeterluft (Stickoxyd, durch Einwirkung von Salpeterſäure auf Kupfer oder andere Metalle dargeſtellt) über Waſſer zeigt, gab ihm einen Maßſtab ab für das Verdorbenſein der Luft, ſofern ſie bei weniger verdorbener Luft größer iſt. Die Salpeterluft lehrte er als eigenthümliche Luftart kennen. Verſuche, bei welchen Kohlen in einem abgeſchloſſenen Luftraume verbrannt wurden, ließen auch ihn wahrnehmen, daß ſich hierbei fixe Luft bildet, und weiter noch, daß nach der Abſorption der letzteren durch Kalkwaſſer das urſprüngliche Luftvolum um ein Fünftheil verkleinert, die rückſtändige Luft aber ganz verdorben iſt. Volumverminderung, und Verdorbenſein der rückſtändigen Luft, beobachtete er auch bei dem Verkalken von Blei oder Zinn in geſchloſſenem Raume. Die Verderbung der Luft wurde von ihm als auf Beladung derſelben mit Phlogiſton: auf Phlogiſtiſirung beruhend betrachtend; an der von ihm 1774 durch Erhitzen von rothem Queckſilberkalk erhaltenen Luft fand er die Merkmale der Unverdorbenheit in ſolchem Grade, daß im Vergleiche mit ihr ſelbſt die gemeine Luft als ſchon etwas verdorbene oder phlogiſtiſirte erſcheint; als dephlogiſtiſirte Luft bezeichnete er das von ihm entdeckte, dann auch noch aus anderen Subſtanzen dargeſtellte Sauerſtoffgas, und die Meſſung der Un-

verdorbenheit der Luft wurde zu einer Bestimmung der in der letzteren, gemischt mit bereits phlogistisirter, enthaltenen dephlogistisirten Luft.

Aber von welcher Bedeutung auch diese Thatsachen für eine bessere Erklärung der Verbrennung und der Verkalkung waren: sie erschloß sich Priestley nicht, welcher an der Annahme des Phlogistons festhielt und sich lieber, unter starrer Beibehaltung dieser Annahme, unklaren und im Verlaufe seiner Beschäftigung mit Chemie sich widersprechenden Vorstellungen hingab, als daß er die, von ihm stets hartnäckig bestrittene Lavoisier'sche Lehre anerkannt hätte. Der Phlogistontheorie, welche ursprünglich nur zur Erklärung qualitativer Erscheinungen aufgestellt war, blieb Priestley als unermüdlicher, als der letzte namhafte Vertheidiger derselben auch noch getreu, als die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse und der Gewichtsänderungen in den Vordergrund der Betrachtung gestellt wurde und nicht mehr umgangen werden konnte; auch da noch hielt Priestley daran fest, daß in den brennbaren Körpern und in den Metallen Phlogiston enthalten sei, welches bei der Verbrennung und Verkalkung austrete, um sich mit der Luft oder einem Bestandtheile derselben (der dephlogistisirten Luft) zu vereinigen, und eine Erklärung, weßhalb der Metallkalk doch mehr wiege als das Metall, glaubte er durch die Annahme geben zu können, daß dem Metallkalk, wie er in dem Metall neben Phlogiston enthalten gewesen sei, bei dem Austreten des letzteren Das wiederum zugehe, was aus der Vereinigung des Phlogistons mit der Luft oder einem Bestandtheile derselben als neue Verbindung oder als Ausgeschiedenes resultire, und daß hierauf die Vergrößerung des Gewichtes des Metallkalkes, wie derselbe schließlich bei dem Versuch erhalten wird, beruhe. Schon dies Beispiel zeigt, daß seine Erklärungen gerade nicht ganz einfache waren; ich gehe auch hier auf eine vollständigere Darlegung seiner Vorstellungen, wie er sie für einzelne Körper und Vorgänge aussprach, nicht ein, auch nicht darauf, wie er sich bezüglich der, vor ihm bereits behaupteten Identität der brennbaren Luft (des Wasserstoffs)

mit dem Phlogiston äußerte, welcher Behauptung er bald zuneigte, ihr selbst durch seine Entdeckung der Reduction von Metallkalken durch Einwirkung von brennbarer Luft bei höherer Temperatur (1782) eine weitere Stütze gewährend, bald entgegentrat, immerhin aber die brennbare Luft als sehr reich an Phlogiston betrachtend.

In ähnlicher Weise blieben andere Thatsachen, welche Priestley beobachtete und die zur besseren Erkenntniß wichtigster Gegenstände hinführten, für ihn mehr verwirrend als aufklärend. So leitete ihn die Beobachtung der Thatsache (1781), daß bei der Explosion von brennbarer mit atmosphärischer Luft Wasser zum Vorschein kommt, nicht zur Erkenntniß der Bildung und Zusammensetzung des Wassers; und daß das letztere zusammengesetzt sei, wie bald nachher entdeckt und von Lavoisier in unzweideutiger Weise ausgesprochen wurde, fand an Priestley den hartnäckigsten Gegner, welcher stets dabei blieb, das bei der Verbrennung der brennbaren Luft zu erhaltende Wasser sei nur aus den bei dem Vorgang verschwindenden Gasen ausgeschiedenes. Er zuerst hatte (schon 1773) beobachtet, daß bei dem Durchschlagen electrischer Funken durch atmosphärische Luft, welche mit blauer Lackmustinktur in Berührung ist, das Luftvolum sich verkleinert und die Flüssigkeit geröthet wird (er glaubte, fixe Luft bilde sich, und die electrische Materie müsse entweder Phlogiston sein oder es enthalten), er dann den Anstoß dazu gegeben, daß man die atmosphärische Luft als aus dephlogistisirter und phlogistisirter zu betrachten habe; aber als später wahrgenommen und von ihm bestätigt wurde, daß die nach der Explosion von (unreinem) Knallgas vorhandene Flüssigkeit eine Säure enthält, welche Andere als Salpetersäure erkannten, und es sich um die Entstehung der letzteren handelte, war gerade für Priestley Das, was er selbst früher gefunden, keine Anhaltspunkte für die Erkenntniß bietend, in welchen Beziehungen die Salpetersäure zu der dephlogistisirten und der phlogistisirten Luft stehe, sondern standhaft behauptete er nun, Salpetersäure sei das wesentliche Product, das aus brennbarer Luft und dephlogistisirter

Luft bei dem Verbrennen der ersteren entstehe. So führte ihn die Beobachtung der Thatsache (1775), daß bei fortgesetztem Durchschlagen electrischer Funken durch die s. g. alkalische Luft (das Ammoniakgas; von ihm schon 1773 durch Erhitzen von Salmiak mit gelöschtem Kalk erhalten) dieselbe ihr Volum stark vergrößert und sich zu Luft, die bei Zusatz von Wasser unabsorbirt bleibt, umwandelt, nicht zu der Erkenntniß, was etwa hier neben der brennbaren Luft, deren Auftreten ihm nicht entging, zum Vorschein komme; und auch eine spätere Beobachtung (1783), daß bei dem Erhitzen von Bleikalk in alkalischer Luft der erstere reducirt wird und phlogistisirte Luft rückständig bleibt, führte ihn noch nicht zu der Entdeckung der wahren Zusammensetzung der alkalischen Luft. Was ihm hier versagt blieb, erschloß sich bald Anderen in genauerer Feststellung der Bedingungen und Erfolge und richtiger Deutung; später erst wurde klar gemacht, wie es sich mit der von Priestley (schon 1772, bei dem Glühen von Kalkstein in einer eisernen Röhre) beobachteten Bildung eines entzündlichen Gases verhält, das von ihm mit der eigentlichen brennbaren Luft (dem Wasserstoffgas) für identisch gehalten wurde und durch diese Verwechselung während einiger Zeit (von 1796 an, wo Priestley die Bildung dieses Gases, des Kohlenoxydes, bei dem Erhitzen von Hammerschlag mit Kohle besonders hervorhob) dem von Lavoisier aufgestellten Systeme so viele verwirrende Schwierigkeiten bot.

In dem Vorhergehenden wurden bereits mehrere Gase genannt, welche Priestley zuerst als eigenthümliche Luftarten kennen lehrte; aber größer noch ist die Zahl solcher Gase, welche er bei seinen Versuchen darzustellen lernte und mittelst der von ihm vervollkommneten Vorrichtungen, namentlich auch durch die Anwendung von Quecksilber an der Stelle von Wasser als Sperrflüssigkeit, aufzusammeln wußte. Schon 1773 beobachtete er, daß die Salpeterluft, wenn (feucht) längere Zeit mit Eisen in Berührung, zu einer anderen Luftart umgewandelt wird, und dieselbe Luftart (das Stickoxydul) erhielt er dann noch rascher bei Einwirkung der Salpeterluft auf Schwefelleber. Ueber Queck-

silber fing er mehrere Gase auf, welche er zuerst beschrieb: außer dem Ammoniakgas auch das salzsaure (1772), das schwefligsaure (1775) und das durch Erhitzen des Flußspaths mit Vitriolsäure in Glasretorten (1775) erhaltene Gas (das Fluorsiliciumgas; Priestley bezeichnete es als flußsaure Luft), dessen Natur erst von Anderen richtiger erkannt wurde; und wie er von jeder Säure glaubte, sie müsse eine ihr eigenthümliche Luftart zu liefern im Stande sein, beschrieb er (1775) auch ein aus der Essigsäure zu erhaltendes vegetabilisch-saures Gas, aber er selbst bezweifelte bald die Existenz einer solchen Luftart und nahm seine Angabe dann wieder zurück.

Wesentlich verschieden von Priestley's Leistungen für die Chemie waren die seines Landsmannes H. Cavendish (1731—1810). In enger Beziehung standen mehrfach die Arbeiten beider Forscher, sofern Versuche des Einen durch solche des Anderen veranlaßt, gekreuzt, vervollständigt wurden. Die Untersuchungen Cavendish's erstreckten sich nicht auf so vielerlei Körper und Vorgänge als die Priestley's, aber die des Ersteren waren durchgeführter, was die Behandlung jeder in Angriff genommenen Aufgabe betrifft, und die Ergebnisse waren theilweise von um so größerem Gewichte. Die von Priestley über denselben Vorgang oder Körper zu verschiedenen Zeiten gemachten Mittheilungen lassen es manchmal sehr zweifelhaft, welche Zeit man als die einer gewissen darauf bezüglichen Entdeckung nennen soll; während er einen Gegenstand, welcher ihm Neues bot, wohl wiederholt aber immer verhältnißmäßig nur flüchtig berührte, nahm Cavendish denselben fest in die Hand, ihn nach verschiedenen Seiten genauerer Feststellung Dessen, was er zeigt, unterwerfend. Priestley ging um so kühner und rascher von einer Entdeckung zur anderen, je weniger er sich bewußt war, wie viel bei jeder noch unerledigt blieb; Cavendish beharrte bei jeder Untersuchung, bis er mit Dem abgeschlossen hatte, was — von dem von ihm einmal eingenommenen und dann eingehaltenen Standpunkt aus — dem

zu erforschenden Gegenstand an Aufklärung zugewendet werden konnte. Priestley war hastig in der Mittheilung der Ergebnisse seiner Arbeiten, Cavendish zurückhaltend, und zwar so, daß Einiges, selbst Wichtigeres, überhaupt nicht von ihm publicirt worden ist und für Anderes die Verzögerung der Bekanntmachung von ihm erlangter Resultate bis zu möglichster Vervollständigung derselben, wo inzwischen Beobachtungen und Aussprüche Anderer rascher der Oeffentlichkeit übergeben wurden, verschiedene Ansichten darüber aufkommen ließ, wem eigentlich die Priorität einer wichtigen Entdeckung zuzuerkennen sei. Für Fragen, welche durch Wahrnehmungen Priestley's angeregt wurden, brachte Cavendish werthvolles Material zur Beantwortung bei, ohne die letztere selbst richtig auszusprechen: auch er blieb dem von der Phlogistontheorie gegebenen Standpunkte der Betrachtung treu, und von diesem aus gelangte er nicht zu einer richtigen Deutung des von ihm selbst Gefundenen; aber was er gefunden, ließ sofort das Wahre ersehen, wurde es von einem, durch jene Theorie nicht mehr beirrten Forscher wie Lavoisier ins Auge gefaßt.

Cavendish's naturwissenschaftliche Untersuchungen gehören nur zum Theile der Chemie an, und von Dem, was er in dieser Richtung gearbeitet, können hier nur die wichtigsten Ergebnisse in Erinnerung gebracht werden. Dahin gehört, daß er (1766) neben der Bestätigung der Eigenthümlichkeit der fixen Luft den Nachweis gab, daß die s. g. brennbare Luft aus Metallen gleichfalls eine eigenthümliche Luftart ist. Wie die Entwickelung der ersteren Luftart schon vor Black wahrgenommen worden war, ohne daß man die Erkenntniß festgehalten hatte, es sei diese Substanz eine von der gemeinen Luft ganz verschiedene: so auch die Entwickelung der letzteren Luftart vor Cavendish, welcher dieselbe zuerst genauer kennen lehrte. Er erhielt diese Luftart bei der Lösung von Zink oder Eisen in verdünnter Vitriolsäure oder in Salzsäure, oder von Zinn in der letzteren Säure: in derselben Menge bei Einwirkung der einen oder der anderen Säure auf dasselbe Gewicht Zink, von

mehr oder weniger verdünnter Vitriolsäure auf dasselbe Gewicht Eisen. Aber gleiche Gewichte jener Metalle ergaben ihm ungleiche, dem Verhältnisse nach bereits sehr annähernd richtig bestimmte Volume brennbarer Luft. Die in so verschiedener Weise dargestellte brennbare Luft erkannte er als sich gleich verhaltend: nicht bemerklich absorbirbar durch Wasser oder Alkalien, in gleichem Grade verbrennlich unter Mitwirkung gemeiner Luft oder explodirbar, wenn mit letzterer innerhalb gewisser Grenzen gemischt, welche er zu ermitteln suchte. Das specifische Gewicht dieser Luftart fand er viel geringer als das der gemeinen Luft, $^1/_{11}$ (richtig ist es $^1/_{14}$) von dem letzteren; er war nicht der Erste, welcher die Dichtigkeit künstlich dargestellter Luft mit der der gemeinen verglich, wohl aber der Erste, welcher eine Verschiedenheit erkannte und das specifische Gewicht eines Gases als etwas das letztere Characterisirendes nachwies. Ich darf nicht hier auf die Besprechung eingehen, wie Cavendish die Resultate der nach einem mangelhaften Verfahren ausgeführten Ermittelung des specifischen Gewichtes durch die Anwendung einer scharfsinnigst ausgedachten Methode zu controliren suchte; nicht, wie schon er die Feuchtigkeit sich entwickelnder Gase durch die Anwendung von Trockenröhren beseitigte, für die Messung von Gasvolumen auf Druck und Temperatur Rücksicht nahm. Aber Das ist anzugeben, was er über die Entstehung dieser brennbaren Luft dachte, welche er nicht erhielt, wenn er jene Metalle in Salpetersäure löste oder in heißem (nicht verdünntem) Vitriolöl: die brennbare Luft sei das in den Metallen enthaltene Phlogiston, und in Form dieser Luft entweiche dasselbe unverändert, während bei Einwirkung von Salpetersäure oder Vitriolöl auf die Metalle das Phlogiston zwar auch aus den letzteren austrete, aber unter Vereinigung mit diesen Säuren dann die Dämpfe phlogistisirter Säuren bilde, welche unentzündlich seien. — In seinen Mittheilungen über die fixe Luft gab er damals, bereits unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, sehr annähernd richtige Bestimmungen über die Absorbirbarkeit dieser Luftart in Wasser und in Wein-

geist, unter Beachtung des Einflusses der Temperatur und daß die fixe Luft aus einer Mischung derselben mit atmosphärischer in geringerer Menge von Wasser aufgenommen wird, als wenn im reinen Zustande mit dem letzteren in Berührung gebracht; er untersuchte den Einfluß der Zumischung von fixer Luft zu gemeiner auf das Vermögen der letzteren, die Verbrennung zu unterhalten; er fand das Verhältniß der specifischen Gewichte beider nahezu genau, wie 1,57 zu 1; er ermittelte, weniger genau, den Gehalt verschiedener starrer Substanzen an fixer Luft, in ähnlicher Weise, wie jetzt noch solche Bestimmungen ausgeführt werden. Und bei der Untersuchung eines Londoner Brunnenwassers fand er bald nachher (1767), daß unlösliche erdige Substanzen, welche fixe Luft enthalten, durch eine weitere Menge derselben in Wasser löslich gemacht sein können.

Das waren Untersuchungen, welche zu der Erkenntniß verschiedener Gase und ihrer Eigenschaften mächtig beitrugen und zu den Grundsteinen gehören, auf welchen unser jetziges Wissen über solche Körper beruht. Was Cavendish hier bereits an Fähigkeit, quantitative Bestimmungen auf diesem Felde auszuführen, gezeigt hatte, bewährte er später, zunächst in der (1783 veröffentlichten) Ermittelung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Priestley's Anwendung des Salpetergases zur Messung der Güte der Luft oder zur Bestimmung des noch nicht phlogistisirten Theiles derselben (S. 63 f.) hatte sehr wechselnde Resultate gegeben, und innerhalb weiter Grenzen hielt man den Gehalt der gemeinen Luft an dephlogistisirter für veränderlich. Cavendish war es, welcher für das unsichere Verfahren erkannte, wie mit demselben sichere Resultate zu erhalten seien, und durch eine mit großer Ausdauer fortgesetzte Reihe von Versuchen (schon 1781) feststellte, daß die Luft an demselben Orte während längerer Zeit ihre Zusammensetzung nicht merklich ändert und die Luft von verschiedenen Orten nicht merklich verschieden zusammengesetzt ist; was er fand, ist, in unsere Ausdrucksweise übersetzt, daß in 100 Vol. Luft 20,8 Vol. dephlogistisirte Luft (richtig: 20,9) enthalten seien; in runder Zahl werden von Ca-

vendiſh ſpäter immer $^4/_5$ der atmoſphäriſchen Luft, dem Volum nach, als aus phlogiſtiſirter, $^1/_5$ Vol. als aus dephlogiſtiſirter Luft beſtehend angenommen.

Eine andere Reihe von Verſuchen (1784 veröffentlicht, theilweiſe ſchon 1781 ausgeführt) hatte zum Gegenſtand, die Urſache der Volumverminderung der Luft bei ſolchen Vorgängen ausfindig zu machen, bei welchen ſie phlogiſtiſirt werde, und zu entdecken, was aus der hierbei fortgehenden oder verdichteten Luft werde. Um die damals von Einigen gehegte Anſicht zu prüfen, daß bei der Phlogiſtiſirung der Luft ſtets fixe Luft ſich bilde, ſchloß Cavendiſh ſolche Vorgänge aus dem Bereiche ſeiner Verſuche aus, bei welchen vegetabiliſche oder mineraliſche Subſtanzen mit in's Spiel kommen, welche nachgewieſenermaßen bei chemiſchen Veränderungen fixe Luft ausgeben können; was bei der Phlogiſtiſirung der Luft durch Metalle bei der Verkalkung derſelben, durch Schwefel oder Phosphor bei dem Verbrennen dieſer Subſtanzen, durch Salpetergas, durch Exploſion der Miſchung mit der aus Metallen erhaltenen brennbaren Luft eintrete, wollte er ergründen. Nach Cavendiſh fehlen entweder alle Anhaltspunkte, hierbei Bildung von fixer Luft anzunehmen, oder ſeine eigenen Verſuche beweiſen, daß dieſe Luftart ſich nicht bildet; er zeigte auch, daß ſich bei der Phlogiſtiſirung der Luft durch brennenden Schwefel oder durch Schwefelleberlöſung keine Salpeterſäure, bei Phlogiſtiſirung durch Salpetergas keine Vitriolſäure bildet. Aber namentlich beſchäftigte ihn die Phlogiſtiſirung der Luft mittelſt brennbarer Luft — wie Cavendiſh ausdrücklich erinnert: der aus Metallen erhaltenen brennbaren Luft. Bei der Exploſion eines Gemiſches beider Luftarten in einem feſtgeſchloſſenen Gefäße durch den electriſchen Funken ergab ſich nicht, was ein anderer Chemiker 1781 gefunden zu haben glaubte: ein Gewichtsverluſt, wohl aber, was da auch ſchon beobachtet worden war, eine Ausſcheidung von Feuchtigkeit. Eine quantitative Beſtimmung verſuchte Cavendiſh zuerſt: nach ſeinen Verſuchen brauchen 1000 Volume gemeiner Luft (dieſe enthalten, wie hier erinnert werden mag, nach Cavendiſh's Ermittelung

208 Vol. dephlogiſtiſirte Luft) zur vollſtändigen Phlogiſtiſirung 423 Volume brennbare Luft, und dabei bleiben kaum mehr als $^4/_5$ von dem Volum der angewendeten gemeinen Luft zurück: die brennbare Luft und etwa $^1/_5$ der gemeinen Luft verlieren hierbei ihre Elaſticität und werden zu einer Flüſſigkeit, welche, nach Verſuchen in größerem Maßſtab, Waſſer iſt. Ein Verſuch mit einem Gemiſche von 1 Volum dephlogiſtiſirter Luft mit etwas weniger als 2 (mit 1,9) Vol. brennbarer ergab, daß bei der Exploſion faſt alle hier vorhandene Luft ihre Elaſticität verlor, und nur wenig Luft zurückblieb, welche reicher an dephlogiſtiſirter Luft befunden wurde als es die gemeine Luft iſt; öftere Wiederholung des Verſuches in demſelben Gefäße ließ, was aus der verſchwundenen Luft wird, in etwas größerer Menge erhalten: es war Waſſer, das eine kleine Menge Salpeterſäure enthielt. Dieſe Säure trat in merklich größerer Menge auf, wenn das Verhältniß der dephlogiſtiſirten Luft zu der brennbaren größer genommen wurde, als wenn die Menge der letzteren zur vollſtändigen Phlogiſtiſirung der erſteren genügte; und dieſelbe Säure wurde bei Anwendung von dephlogiſtiſirter Luft erhalten, die in verſchiedener Weiſe dargeſtellt war. An Verunreinigungen der von ihm angewendeten Luftarten dachte Cavendiſh, welcher die vorhergehenden Reſultate bereits 1781 erhalten hatte, zunächſt nur inſoweit, daß er keinen Zweifel daran hegte, bei Verſuchen mit vollkommen reiner dephlogiſtiſirter und brennbarer Luft werden dieſe durch Exploſion ihrer ganzen Menge nach verdichtet werden; eine größere Bedeutung gewannen aber dieſe Verunreinigungen, als es ſich für ihn dann um die Auffindung der Quelle handelte, welcher die, das Auftreten von Waſſer meiſtens begleitende Salpeterſäure entſtammte. Und hierfür zog er namentlich in Betracht, daß phlogiſtiſirte Luft (Stickſtoff) eine Verbindung von Salpeterſäure mit Phlogiſton ſei, und daß dieſe Luft, wenn als Verunreinigung neben überſchüſſiger dephlogiſtiſirter Luft vorhanden, wegen der ſtarken Verwandtſchaft der letzteren zum Phlogiſton bei der Phlogiſtiſirung derſelben durch brennbare Luft gleichzeitig ihres Phlogiſtons beraubt und ſo zu

Salpeterſäure umgewandelt werden könne; einen, wie Cavendish ſelbſt meinte, entſcheidenden Beweis dafür, daß dieſe Erklärung die richtige ſei, fand er in der durch wiederholte Verſuche feſtgeſtellten Thatſache, daß bei der Exploſion von dephlogiſtiſirter Luft mit brennbarer mehr Salpeterſäure in der ſich verdichtenden Flüſſigkeit enthalten iſt, wenn dem Gasgemiſche vor der Exploſion etwas phlogiſtiſirte Luft zugeſetzt worden war. Die Säurebildung bei der Entzündung der mit dephlogiſtiſirter Luft gemiſchten brennbaren Luft war damit für Cavendish als etwas Unweſentliches nachgewieſen. Das Auftreten von Waſſer war ihm das Weſentliche, und bezüglich dieſes Reſultates ſprach er ſich 1784 dahin aus: dephlogiſtiſirte Luft ſei als dephlogiſtiſirtes Waſſer zu betrachten, oder mit anderen Worten: Waſſer beſtehe aus dephlogiſtiſirter Luft vereinigt mit Phlogiſton; und brennbare Luft ſei entweder reines Phlogiſton oder aber (was er jetzt als wahrſcheinlicher betrachtete) eine Verbindung von Waſſer mit Phlogiſton; denn gemäß ſolcher Annahme bilden beide Subſtanzen (die dephlogiſtiſirte und die brennbare Luft) bei ihrer Vereinigung reines Waſſer.

An dieſe Unterſuchung ſchloß ſich eine (1785 veröffentlichte) an, durch welche Cavendish die Urſache der Volumverminderung zu erkennen ſuchte, welche die atmoſphäriſche Luft bei dem Durchſchlagen electriſcher Funken erleidet. Er fand beſtätigt, daß ſich hierbei eine Säure bildet, und er widerlegte, daß dieſe Säure fixe Luft ſei (vgl. S. 65); er erkannte ſie als Salpeterſäure. Die Volumverminderung war bei Anwendung gemeiner Luft, die mit Kalkwaſſer in Berührung war, größer, als daß ſie nur auf Phlogiſtiſirung (Wegnahme der dephlogiſtiſirten Luft) hätte beruhen können. Keiner der beiden Beſtandtheile der atmoſphäriſchen Luft zeigte für ſich, wenn in Berührung mit Aetzlauge der Einwirkung electriſcher Funken unterworfen, die Volumverminderung; Verſuche zur Ermittelung, Luft von welcher Zuſammenſetzung unter dieſen Umſtänden die ſtärkſte Volumverminderung erleide, ergaben, daß eine Miſchung von 3 Vol. atmoſphäriſcher Luft mit 5 Vol. dephlogiſtiſirter, oder (was nach Cavendish's

Angabe Dasselbe ist) von 3 Vol. phlogistisirter Luft mit 7 Vol. dephlogistisirter, hierbei fast ganz verschwindet (das richtige Verhältniß wäre 3 zu 5,3, resp. 3 zu 7,5). Die Erklärung der Bildung der Salpetersäure ergab sich ihm wiederum aus der Annahme, daß phlogistisirte Luft eine Verbindung von Salpetersäure mit Phlogiston sei, zusammen mit der, daß dephlogistisirte Luft dephlogistisirtes Wasser sei; das Zutreten der letzteren Luft zu einem phlogistonhaltigen Körper sei gleichbedeutend mit der Wegnahme des Phlogistons aus ihm und der Zufügung von Wasser, und es müsse also auch bei der chemischen Verbindung der dephlogistisirten Luft mit phlogistisirter letztere zu Salpetersäure und Wasser umgewandelt werden. In diesem Resultate seiner Untersuchung sah Cavendish auch mit Recht eine Bestätigung der vorher von ihm gegebenen Erklärung der Salpetersäurebildung bei der Explosion von brennbarer mit dephlogistisirter Luft: daß das Auftreten dieser Säure hier nur auf der Beimischung von etwas phlogistisirter Luft beruhe. — Daß wirklich eine Mischung von dephlogistisirter und phlogistisirter Luft durch electrische Funken zu Salpetersäure umgewandelt werden könne, wurde von Einzelnen bezweifelt; eine Zurückweisung dieser Zweifel enthielt die letzte der Chemie zugehörige Arbeit, welche Cavendish (1788) veröffentlicht hat.

Cavendish zog sich von der Chemie zurück, als der Sieg neuer Ansichten über die Phlogistontheorie sich entschieden hatte. Er war ein Anhänger dieser Theorie geblieben, und dabei hatte doch gerade er zur Erkenntniß von Thatsachen wesentlichst mitgewirkt, welche die Widerlegung der Lehre, daß Etwas als Phlogiston zu Bezeichnendes anzunehmen sei, vervollständigten. Er glaubte, daß das zu seiner Zeit in der Chemie neu Erkannte sich noch unter Beibehaltung der Annahme des Phlogistons deuten und in der Sprache der älteren Lehre ausdrücken lasse, und zu einem Abgehen von dem Bestehenden genügender Grund nicht gegeben sei; die Schlußfolgerungen aus seinen Versuchen wurden dadurch unklar im Ausdruck, theilweise unrichtig, was Thatsächliches betrifft. Von der früher (1766) aufgestellten Ansicht, daß

die brennbare Luft aus Metallen reines Phlogiston sei, ging er später (1784) wieder ab, zu einer Zeit, wo andere Anhänger der Phlogistontheorie die Rettung derselben wesentlich in einem Festhalten an dieser Ansicht sahen; diese brennbare Luft betrachtete er jetzt als eine Verbindung von Phlogiston mit Wasser, das letztere aber auch als zusammengesetzt, als Phlogiston enthaltend, und die dephlogistisirte Luft als Wasser, welches seines Phlogistons beraubt sei. Darauf fußend, daß dephlogistisirte Luft bei der Aufnahme von Phlogiston wieder Wasser bilde, glaubte er (1784), nachdem bereits Lavoisier's System vorlag, aussprechen zu können, experimental lasse sich wohl nur sehr schwierig zwischen diesem und der (allerdings etwas accomodirten) Phlogistontheorie entscheiden, da es auf Dasselbe hinauskomme, ob man einen Zutritt von dephlogistisirter Luft zu einem Körper annehme oder Austreten des Phlogistons aus dem letzteren und gleichzeitiges Zutreten von Wasser; diese Ansichten liegen auch den später (1785; vgl. S. 74) darüber, was bei Einwirkung der dephlogistisirten Luft auf phlogistonhaltige Körper statthabe, geäußerten Vorstellungen zu Grunde und dem Irrthum, das Auftreten von Salpetersäure bei der Vereinigung von phlogistisirter mit dephlogistisirter Luft müsse von einer Bildung von Wasser begleitet sein.

Unter den Zeitgenossen Priestley's und Cavendish's, welche der Phlogistontheorie treu blieben, sind es noch zwei, die sich in solcher Weise auszeichneten, daß wir hier bei ihnen zu verweilen haben: der Schwede Bergman und Scheele, welcher Letztere, in Deutschland geboren, gleichfalls Schweden als dem Land angehört, in welchem er seine ganze wissenschaftliche Thätigkeit entfaltete. Jeder derselben hat auch in der Richtung, deren Wichtigkeit für jene Zeit oben (S. 61) hervorgehoben wurde: in der der pneumatischen Chemie, gearbeitet; Scheele selbstständiger und mit bedeutenderen Resultaten, welche zu den von den letztbesprochenen Forschern erhaltenen in so enger Bezieh-

ung stehen, daß ich sie, und mit ihnen Scheele's Thätigkeit überhaupt paßlich hier zuerst bespreche.

Aeußerst mannichfaltig sind die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen, welche C. W. Scheele (1742—1786) ausgeführt hat. Auf dem Felde der pneumatischen Chemie hat er nicht so zahlreiche Entdeckungen gemacht, wie Priestley, und in der Ausführung quantitativer Bestimmungen stand er, wie auch in der Verfügung über dafür geeignete Apparate, hinter Cavendish zurück; aber außer auf jenem Felde hat er sich noch auf mehreren Gebieten der Chemie ausgezeichnet, welche für diese Forscher ferne liegende, theilweise unzugängliche waren. Auch Scheele's Arbeiten lassen mehrfach genaue Beobachtung von Thatsächlichem in höherem Grad anerkennen, als richtige Deutung desselben; andererseits betreffen sie jedoch häufig solche Gegenstände, für welche damals die Wichtigkeit des thatsächlich Gefundenen überwog und die der theoretischen Deutung der Resultate zurücktrat.

Ein merkwürdiges Beispiel von richtiger Beobachtung von Thatsachen, unrichtiger Deutung der Resultate, Erfassung einer irrigen Theorie und Hinleitung zu einer wichtigen Entdeckung gerade durch diese Theorie geben Scheele's Untersuchungen über die Luft und das Feuer, welche schon 1775 so, wie sie 1777 veröffentlicht worden sind, abgeschlossen waren. Sein Bestreben, selbstständig eine Ansicht über die Natur des Feuers und der Wärme zu gewinnen, veranlaßt ihn, die Luft mit in den Kreis seiner Versuche zu ziehen, um des Antheils willen, welchen sie an Feuer- und Wärmeerscheinungen hat. Er läßt auf ein abgesperrtes Volum atmosphärischer Luft verschiedene Substanzen einwirken, die als phlogistonhaltige betrachtet wurden und für welche bei dieser Einwirkung ein Austreten von Phlogiston anzunehmen war: Lösungen von Schwefelleber oder dem Kalisalz der phlogistisirten Vitriolsäure, den feuchten Niederschlag aus Eisenvitriollösung durch Kali, feuchte Eisenfeile u. a.; er findet, daß das Volum der Luft hierbei immer nach einem gewissen Verhältniß verringert wird, und die rückständig bleibende

Luft erweist sich ihm als ganz unfähig, Verbrennungserscheinungen zu unterhalten. Die ihm zunächst sich bietende Ansicht ist, die Luft ziehe sich bei der Aufnahme von Phlogiston auf ein kleineres Volum zusammen. Die rückständige Luft müßte dann wegen dieser Verkleinerung des erfüllten Raumes und des noch hinzugekommenen Gewichtes des Phlogistons specifisch schwerer sein, wie die gemeine Luft; zu seinem Erstaunen findet Scheele aber das Gegentheil. Ein Theil der Luft war also weggegangen, und zwar ohne daß derselbe sich, etwa als fixe Luft o. a., in den zu den Versuchen angewendeten Substanzen nach der Veränderung derselben durch die Einwirkung der Luft hätte wiederfinden lassen. Scheele schließt aus dem bis dahin von ihm Festgestellten, die gemeine Luft müsse aus zwei verschiedenen Luftarten bestehen, von welchen die eine der Fähigkeit, das Phlogiston anzuziehen, entbehre, die andere aber, $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der gemeinen Luft dem Volume nach betragend, mit dieser Fähigkeit besonders ausgestattet sei; die erstere Luftart bleibe als Rückstand bei den vorbesprochenen Versuchen, aber zur Erkenntniß, was aus der zweiten Luftart nach ihrer Verbindung mit Phlogiston werde, seien weitere Versuche nothwendig. Diese stellt er nun in der Art an, daß er eigentliche Verbrennungen in abgesperrten Volumen gemeiner Luft vor sich gehen läßt: von Substanzen, welche keine luftähnlichen Flüssigkeiten bei dem Brennen bilden, wie Phosphor und die mittelst Eisen und Vitriolsäure dargestellte brennbare Luft (auch er findet, daß sich bei dem Verbrennen der letzteren keine fixe Luft bildet), und von Substanzen, welche hierbei fixe Luft entstehen lassen, wie Wachs, Weingeist, Holzkohle. Bei Anwendung der ersteren Substanzen zeigt sich ihm wieder die frühere Volumverminderung, bei Anwendung der letzteren eine mehr oder weniger nahe kommende nach Absorption der entstandenen fixen Luft. Einen Schritt weiter glaubt Scheele gekommen zu sein durch die Erkenntniß, daß die Vereinigung des Phlogistons mit einem Theile der gemeinen Luft das Volum der letzteren sich verringern läßt, einerlei ob die Vereinigung ohne oder mit Feuererscheinung vor sich geht. Und nun versteigt

er sich sofort zu der Behauptung, bei dieser Vereinigung müsse eine so zarte Verbindung entstanden sein, daß dieselbe fähig sei, die Poren der zum Abschluß der Luft angewendeten Glasgefäße zu durchdringen; und diese zarte Verbindung ist nach seiner Ansicht nichts Anderes, als das Feuer oder die Wärme. Diese Schlußfolgerung giebt er zugleich mit dem Beweise für die Richtigkeit derselben: daß man nämlich die Wärme zerlegen könne, durch Anwendung solcher Substanzen, welche ihr das darin enthaltene Phlogiston entziehen und ihren anderen Bestandtheil frei werden lassen, d. i. den Körper, welcher auch in der gemeinen Luft als der das Verbrennen unterhaltende Antheil derselben enthalten ist. Zu dieser Zerlegung der Wärme wendet er zuerst Salpetersäure an, welche seiner Ansicht nach mit großer Begierde so viel Phlogiston anzieht, daß aus dieser Vereinigung rothe rauchende Salpetersäure resultire; er destillirt Salpeter mit Vitriolöl, und neben rauchender Salpetersäure tritt in der That eine Luftart auf, welche die Verbrennung lebhafter unterhält als gemeine Luft, und die mit dem dreifachen Volume der Luft, welche nach dem Verbrennen von Phosphor in gemeiner Luft übrig geblieben war, gemischt eine, nach Scheele's Urtheil in allen Stücken der gemeinen gleichkommende Luft giebt. Nach Scheele's Vorstellung bildet das Phlogiston der Kohlen, deren Verbrennung die zu der Operation nöthige Hitze giebt, mit einem Bestandtheile der zutretenden Luft Wärme, und ein Theil dieser Verbindung, der Wärme, wird in der Retorte wieder zersetzt zu Phlogiston, das an die Salpetersäure tritt, und jenem nun im reineren Zustande frei werdenden Bestandtheil der Atmosphäre. Und diese vermeintliche Zersetzung der Wärme bewirkt er jetzt noch in anderer Weise, durch Erhitzen von Substanzen, welche große Anziehung zum Phlogiston haben: des Braunsteins z. B. mit Vitriolsäure oder Phosphorsäure, des Salpeters, (wo das Salz der phlogistisirten Salpetersäure entsteht), des Silber-, Gold- oder Quecksilberkalkes u. a. — In dieser Art isolirte Scheele die besondere Luftart, welche er Feuerluft nannte: das Sauerstoffgas, dessen Entdeckung er selbstständig aber wahr-

ſcheinlich etwas ſpäter als Prieſtley machte, jedenfalls erſt ſpäter veröffentlichte; in der Feuerluft hatte er nun den Beſtandtheil der gemeinen Luft, welcher bei Verbrennungen und bei analogen Vorgängen, auch bei dem Athmen, verzehrt wird und welcher in dieſer Luft mit einer andern, dieſe Vorgänge nicht unterhaltenden Luftart gemiſcht iſt, die er als verdorbene Luft bezeichnete. In ſolcher Weiſe erklärte Scheele die Verbrennungsvorgänge und die analogen Erſcheinungen, und die Wärmewirkungen bei denſelben; die Erklärung der Feuererſcheinung bei der Verbrennung vervollſtändigte er auch noch durch die Darlegung, wie die Wärme ſei auch das Licht eine Verbindung von Feuerluft mit Phlogiſton, aber eine an dem letzteren Beſtandtheil reichere, und von dem verſchiedenen Gehalte des Lichtes an Phlogiſton hänge die Farbe des erſteren ab.

Es iſt dieſe Unterſuchung ſo charakteriſtiſch für Scheele, für ſeine Art zu forſchen und für ſeine Befangenheit in der Phlogiſtontheorie, daß über ſie hier ausführlicher zu berichten war. Aber kürzer habe ich mich zu faſſen, will ich daran erinnern, mit welcher Fülle neuer Entdeckungen er unſere Wiſſenſchaft noch bereichert hat, wie ſein Beobachtungstalent und der ſcharfe Unterſcheidungsſinn, welcher ihn auszeichnete, ihn viele Körper als eigenthümliche erkennen ließ, welche bis zu ihm noch nicht beachtet oder mit anderen zuſammengeworfen worden waren.

Scheele unterſchied 1774 die in dem geglühten Salpeter enthaltene Säure (die ſalpetrige) als phlogiſtiſirte Salpeterſäure von der gewöhnlichen Salpeterſäure. In demſelben Jahre lehrte er in ſeiner berühmten Unterſuchung des Braunſteins das Verhalten dieſes Körpers kennen, die bei Einwirkung der Salzſäure auf denſelben reſultirende, von ihm als dephlogiſtiſirte Salzſäure bezeichnete Luftart (das Chlor) und die Eigenthümlichkeit einer Erdart (des Baryts), welche in einem dem Braunſtein beigemengten Mineral enthalten war. Aus dem ſpäter als Molybdänglanz bezeichneten Mineral erhielt er 1778 durch Behandlung deſſelben mit Salpeterſäure neben Schwefelſäure eine

eigenthümliche Säure (die Molybdänsäure); die Untersuchung des Tungsteins ließ ihn 1781 dieses Mineral als aus Kalk und einer eigenthümlichen Säure (der Wolframsäure) zusammengesetzt erkennen. Seine Versuche über Flußspath ließen ihn diesen 1771 als aus Kalk und einer flüchtigen Säure zusammengesetzt betrachten; irrte er damals (in Folge der Anwendung von Glasgefäßen zu der Zersetzung des Flußspaths mittelst Schwefelsäure) bezüglich der Natur dieser Säure, so trugen doch seine eigenen spätern Versuche (1781) wesentlich zu der Berichtigung dieses Irrthums bei. Seine Untersuchungen über die färbende Substanz im Berlinerblau brachten 1782 unter anderen Resultaten auch die erste Darstellung der Blausäure. Ganz besonders groß ist die Zahl organischer Säuren, welche er zuerst als eigenthümliche unterschied oder zu deren Kenntniß er in erheblichster Weise beitrug: die Weinsäure isolirte er 1769; die von ihm 1776 durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure erhaltene, zuerst als eine eigenthümliche betrachtete Säure erkannte er 1784 als identisch mit der in dem Sauerkleesalz vorkommenden; die Citronensäure, deren Entdeckung ihm oft zugeschrieben wird, unterschied zwar nicht er zuerst von anderen Säuren, mit welchen sie vorher verwechselt worden war, aber 1784 stellte doch er zuerst sie krystallisirt dar; die Eigenthümlichkeit der Aepfelsäure erkannte er 1785, die Gallussäure lehrte er 1786 darstellen. Zu diesen verschiedenen Säuren, welche Scheele bei der Bearbeitung vegetabilischer Substanzen erhielt, kamen noch mehrere, welche ihm die Beschäftigung mit Substanzen ergab, die in animalischen Organismen entstehen: die Harnsäure, welche er 1776 in Harnsteinen entdeckte, die von ihm 1780 in sauer gewordener Milch gefundene Milchsäure, die Schleimsäure, welche er ebenfalls 1780 bei Behandlung des Milchzuckers mit Salpetersäure erhielt und von der sich gleichzeitig bildenden Oxalsäure unterschied. Und zu allen diesen Entdeckungen, welche die Ausgangspunkte so zahlreicher und wichtiger Untersuchungen in dem Bereiche der organischen Chemie geworden sind, kam noch die des jetzt als Glycerin benannten Körpers, dessen Ausscheidung aus Baumöl bei

der Bereitung des Bleipflasters Scheele 1779 zuerst wahrnahm und für welchen er dann (1784), zugleich mit der weiteren Erforschung der Eigenschaften, kennen lehrte, daß derselbe aus den verschiedenartigsten Fetten erhalten werden kann.

Solchem Scharfsinn, wie ihn Scheele bewährte in der erfolgreichen Untersuchung von Gegenständen, an welchen Andere sich umsonst versucht hatten, in der Entdeckung neuer, in der Erkenntniß eigenthümlicher, in der Unterscheidung ähnlicher Substanzen, entsprachen nicht die Vorstellungen, welche er bezüglich allgemeinerer und zwar der wichtigsten Fragen, die damals in der Chemie zu beantworten waren, für die richtigen hielt. Scheele war befangen in dem Glauben an die Phlogistontheorie, und innerhalb dieses Glaubens wiederum von dem Gedanken, welchen er bei der oben (S. 76 ff.) ausführlicher besprochenen Untersuchung erfaßt hatte: daß Wärme und Licht wahre chemische Verbindungen seien mit Phlogiston als dem einen ihrer Bestandtheile. Als die, früher von ihm vernachlässigte Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse bei den Verbrennungs- und Verkalkungsvorgängen unabweisbar an ihn herangetreten war, ging er zwar davon ab, Wärme und Licht geradezu als aus s. g. Feuerluft und Phlogiston zusammengesetzt zu betrachten, aber nur, um zu behaupten, die Feuerluft sei selbst zusammengesetzt und der eine ihrer Bestandtheile vereinige sich mit Phlogiston zu Wärme, mit noch mehr von demselben zu Licht. Feuerluft, meinte er zuletzt (1785), enthalte neben sehr wenig Phlogiston ein allgemeines Grund- oder Salzwesen (principium salinum, wie er gleichsam im Gefühle des Bedürfnisses einiger Erläuterung hinzusetzt) und Wasser, welches letztere dem Gewichte nach weitaus das Meiste in der Feuerluft ausmache; dieses Salzwesen sei es, was sich mit Phlogiston zu Wärme und Licht vereinige; bei Verbrennungs- oder Verkalkungsvorgängen wie bei allen Erscheinungen, bei welchen Feuerluft auf phlogistonhaltige Körper einwirke, gehe diese Vereinigung — Freiwerden von Wärme oder auch von Licht — vor sich, aber zu Dem, was in jenen Körpern mit Phlogiston verbunden sei, trete nun das Wasser aus der verzehrten Feuerluft und verursache die bei solchen Vorgängen beobachtete

Gewichtszunahme; bei der Verbrennung der brennbaren Luft, welche er als aus demselben Salzwesen und viel Phlogiston (oder, was Dasselbe sei, als aus Wärme und Phlogiston) bestehend betrachtete, treten Wärme und Licht auf, während das Wasser aus der Feuerluft abgeschieden werde. Darauf, ob die beobachteten Gewichtsverhältnisse genau oder nur so ungefähr erklärt werden, legte Scheele offenbar wenig Werth.

Weniger durch selbstständige wichtige Entdeckungen als durch fleißige Benutzung und verständige Ausbildung von Solchem, wofür die Grundlagen bereits vorhanden waren oder die Ausgangspunkte von Anderen gegeben wurden, ist die Thätigkeit ausgezeichnet, welche T. Bergman (1735—1784) zu einem der bedeutendsten Repräsentanten der Chemie in der Zeit machte, deren Betrachtung uns jetzt beschäftigt. Wie er (von 1778 an) die qualitative Analyse auf nassem Wege durch zweckmäßige Auswahl der Reagentien und genauere Angabe der Reactionen auch durch erste Anwendung des Aufschließens von Silicaten behufs der Zerlegung der letzteren, wie er die Analyse auf trockenem Wege (1779) durch seine Anleitung zum Gebrauche des Löthrohrs und der für solche Versuche jetzt noch hauptsächlich benützten Reagentien gefördert hat, wird stets anerkannt bleiben; weniger erfolgreich waren seine Bemühungen, die quantitative Zusammensetzung vieler Verbindungen, namentlich von Salzen, genauer zu ermitteln. Der pneumatischen Chemie gehört seine Arbeit über die Luftsäure (1774) an (so nannte er die Kohlensäure, deren Vorkommen in der atmosphärischen Luft durch ihn erwiesen wurde). Die Verwandtschaftslehre stellte er (von 1775 an) in einer Weise ausgebildet hin, daß seine Auffassungen und Darlegungen im Wesentlichen auch in die neue Gestaltung der Chemie, wie sie durch Lavoisier bewirkt wurde, übergingen, und bis zu dem Anfang unseres Jahrhunderts unbestritten und auch noch später die vorzugsweise festgehaltenen waren. Aber über alle diese Arbeiten kann ich hier nicht eingehender berichten, seine übrigen Leistungen nicht vollständiger

aufzählen noch hervorheben, wie oft er aus Angaben Anderer zuerst richtige Schlußfolgerungen gezogen oder in wie vielen Fällen er irrige Behauptungen Anderer berichtigt hat. Wo ich, in dem folgenden Abschnitt, ein Bild davon zu geben habe, wie weit die Chemie sich bis zu dem Sturze der Phlogistontheorie entwickelt hatte, habe ich häufig auf Bergman's Arbeiten und Ansichten Bezug zu nehmen, als Desjenigen, welcher unter den letzten Anhängern dieser Theorie wegen der gleichmäßigen und gründlichen Kenntniß aller Theile der Chemie hier besonders in Betracht zu ziehen ist. Auch seine Speculationen über das Phlogiston und die mannichfaltigen Substanzen, welche es durch Vereinigung mit demselben Körper (namentlich der Salpetersäure) nach verschiedenen Verhältnissen hervorbringen möge, darf ich hier nicht besprechen; an Unrichtigkeit denen Scheele's gleichkommend erwiesen sie sich doch in keiner Weise so fruchtbringend, wie man immerhin es für die des letztgenannten Chemikers anerkennen muß. — Nur bezüglich Eines Punktes will ich dem hier Gesagten noch eine Angabe hinzufügen, zur Bezeichnung der Stellung, welche Bergman in der Chemie einnahm: wie er nämlich die Beachtung der Gewichtsverhältnisse mit der von ihm stets festgehaltenen Phlogistontheorie in Einklang zu bringen suchte. In ähnlicher Weise, wie Cavendish (S. 75) und Scheele (S. 81), namentlich aber den Ansichten des Letzteren sich anschließend, nahm auch Bergman an, daß das bei dem Austreten des Phlogistons aus einem es enthaltenden, der Verkalkung oder Verbrennung unterliegenden Körper durch Vereinigung des Phlogistons mit s. g. dephlogistisirter Luft sich Bildende mit dem außerdem noch in jenem Körper Enthaltenen in Verbindung gehen und so die Gewichtszunahme hervorbringen könne, welche an dem Verkalkungs- oder Verbrennungsrückstand beobachtet wird; und auch gebundene Wärme, welche in solchem Rückstand in größerer Menge enthalten sei, betrachtete er als die Gewichtsvermehrung verursachend. Auf eine präcisere Darlegung seiner Ansichten über diesen Gegenstand ging Bergman übrigens nicht gern ein, und directen Widerspruch gegen Lavoisier's

Verwerfung des Phlogistons vermied er; dabei hat er sich der neuen Richtung: Gewichtsverhältnisse zu bestimmen und zu berücksichtigen, aber als einer die bis dahin herrschenden Lehren nur vervollständigenden, doch auch insofern zugänglich gezeigt, als er versuchte, in den als phlogistonhaltig betrachteten Substanzen den relativen und selbst den absoluten Gehalt an Phlogiston zu bestimmen.

In dem Vorhergehenden hatte ich die Hervorragendsten unter den letzten Anhängern der Phlogistontheorie zu besprechen, über ihre bemerkenswertheſten Arbeiten und Ansichten zu berichten. Im Vergleiche zu der Besprechung der Repräsentanten der Chemie in früherer Zeit kann Eins hier vermißt werden: die Erörterung, welche Substanzen als Grundbestandtheile der Körper angenommen wurden. Aber neben der Anerkennung des Phlogistons trat da in der That fast die Frage zurück, welche Substanzen außer ihm als wahre Grundbestandtheile in den verschiedenen Körpern enthalten seien; und was in dieser Beziehung in der zuletzt betrachteten Zeit vermuthet und gelehrt worden ist, findet besser in dem folgenden Abschnitt seine Erwähnung.

Uebersicht des Zustandes der Chemie vor dem Sturze der Phlogistontheorie.

Wir haben jetzt das Vorschreiten der Chemie bis vor etwa hundert Jahren verfolgt. In rascherem Ueberblicke, seltener nur bei einzelnen Männern oder einzelnen besonders wichtigen Ansichten und Untersuchungen verweilend, haben wir die verschiedenen Richtungen betrachtet, in welchen unsere Wissenschaft bis zu dieser Zeit bearbeitet wurde, die hauptsächlichsten Vertreter dieser Richtungen und die Lehren, welche bezüglich der Zusammensetzung der Körper und namentlich bezüglich der von den Chemikern zu ermittelnden entfernteren Bestandtheile derselben aufgestellt worden waren.

Wie weit war die Chemie bis zu dieser Zeit vorgeschritten — bis zu der Zeit, wo Lavoisier so mächtig auf ihre weitere Entwickelung einwirkte und diese in eine, seitdem unablässig verfolgte Bahn lenkte? Hatte die Chemie sich wirklich damals bereits Ansprüche darauf gesichert, als eine Wissenschaft betrachtet zu werden, oder verdiente sie nach Dem, was sie anstrebte und leistete, damals diese Bezeichnung noch nicht? Ging, was die folgende Zeit als s. g. neuere Chemie brachte, aus dem früher bereits Erkannten und wissenschaftlich Zusammengefaßten in weiterer Ausbildung desselben hervor, oder datirt die Chemie als Wissenschaft wirklich erst seit Lavoisier? Sehr verschiedene Antworten sind auf diese Fragen gegeben worden: von Solchen, welche dem Uebergange der älteren Chemie in diese neuere näher standen, und von Solchen, welche erst aus größerer Entfernung auf denselben zurückblickten; von Solchen, welche mehr außerhalb dieses Wissenschaftsgebietes standen, und von Solchen, welche in

ihm ſelbſt eine hervorragende Stellung einnehmen. Lavoiſier ſelbſt*) und die zunächſt an ihn ſich anreihenden Chemi-

*) Ich entſinne mich aus Lavoiſier's Schriften keiner Stelle, welche eine ausdrückliche Antwort auf die Frage gäbe, ob die Chemie als Wiſſenſchaft erſt als durch ihn begründet anzuſehen ſei; dieſe Frage war, wie ich glaube, eine ſeiner Anſicht nach gar nicht aufzuwerfende. Lavoiſier fand eine wiſſenſchaftlich betriebene Chemie vor, und was ſeine Vorgänger erkannt und gelehrt hatten, vervollſtändigte und berichtigte er. Ich erinnere daran, wie er ſich in ſeinen, in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1778 veröffentlichten allgemeinen Bemerkungen über die Natur der Säuren ausdrückte (Oeuvres de Lavoisier, T. II, p. 248); nachdem er hier einleitend beſprochen hat, wie ſich die Erkenntniß der ſ. g. neutralen Salze: daß ſie aus einer Säure und einer Baſe beſtehen, herausgebildet hatte, geht er zu der Darlegung ſeiner eigenen Unterſuchungen mit den Worten über: D'après cet état où la science chimique nous est transmise, il nous reste à faire, sur les principes constituants des sels neutres, ce que les chimistes, nos prédécesseurs, ont fait sur les sels neutres eux-mêmes, à attaquer les acides et les bases, et à reculer encore d'un degré les bornes de l'analyse chimique en ce genre. Ganz ähnlich äußerte er ſich bezüglich des allmäligen Vorſchreitens in ſolcher Einſicht 1789 im Traité de chimie (T. I, p. 193 der Ausgabe von dieſem Jahr; Oeuvres, T. I, p. 136). Aber was die neuen Forſchungen an den früheren Vorſtellungen erweiterten und berichtigten, gab der Chemie allerdings eine ganz andere Geſtaltung; mit Recht konnte Lavoiſier 1787 in ſeiner Abhandlung über die Nothwendigkeit, die chemiſche Nomenclatur zu reformiren (ſie iſt auch in die als T. III des Traité gegebene Schrift über die chemiſche Nomenclatur aufgenommen; hier p. 2), ſagen, que les découvertes modernes eussent donné à la chimie une forme pour ainsi dire nouvelle. — Beiläufig bemerkt hat Lavoiſier gerade den Theil der Chemie für ſtreng wiſſenſchaftlicher Behandlung fähig gehalten, an welchen er ſelbſt am Wenigſten gerührt hat: der Plan des Buches, ſagt er im Discours préliminaire zum Traité de chimie (p. XIII s. der Ausgabe von 1789; Oeuvres, T. I, p. 5), ne m'a pas permis de comprendre dans cet ouvrage la partie de la chimie la plus susceptible, peut-être, de devenir un jour une science exacte: c'est celle qui traite des affinités chimiques ou attractions électives. Ich habe bald (S. 88, Anmerk) an eine ähnliche Aeußerung Berthollet's darüber zu erinnern, welcher Theil der Chemie als der für die Anerkennung derſelben als Wiſſenſchaft vorzugsweiſe in Betracht zu ziehende angeſehen wurde.

Es iſt hier wohl der paſſende Ort, einige Angaben darüber zu machen, wie Lavoiſier zu verſchiedenen Zeiten die Phlogiſtontheorie beurtheilte; darauf, wie er ſelbſt früher an die Lehren derſelben glaubte und nur allmälig zur Verwerfung derſelben gelangte, habe ich übrigens bei der

ker*) haben die Arbeiten des Erſteren, durch welche vorher gehegte Vorſtellungen widerlegt und andere begründet wurden, nicht als

Beſprechung ſeiner Leiſtungen noch einmal zurückzukommen. Noch 1772 — in einem Aufſatz über das Elementarfeuer, welcher über die mit Brennſpiegeln zweckmäßig anzuſtellenden Verſuche handelt (Oeuvres, T. III, p. 261), meinte er nach der Erwähnung, daß Stahl's Lehre unter deſſen Namen erſt von 1723 an in Frankreich vorgetragen worden ſei: On se persuadera difficilement cependant qu'une doctrine aussi célèbre en Allemagne, aussi digne de l'être, ait été tellement confinée pendant douze ans dans le lieu qui l'avait vue naître, qu'il n'en ait rien pénétré dans les pays voisins et surtout en France. In der Abhandlung über die Verbrennung im Allgemeinen, welche in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1777 veröffentlicht wurde, ſagte er noch nach Aufzählung verſchiedener, die Verkalkung der Metalle betreffender Vorgänge (Oeuvres, T. II, p. 227): Ces différents phénomènes de la calcination des métaux et de la combustion s'expliquent d'une manière très-heureuse dans l'hypothèse de Stahl; die Exiſtenz von etwas als Phlogiſton zu Benennendem in den Metallen ſei jedoch nicht nachgewieſen, und Stahl's Lehre müſſe bis in ihre Grundfeſte wanken, wenn dieſelben Thatſachen ſich ohne Annahme des Phlogiſtons erklären laſſen. Aber in einer in die Memoiren der Pariſer Akademie für 1782 aufgenommenen, wenn gleich keinesfalls vor 1783 geſchriebenen Abhandlung über die Auflöſung der Metalle in den Säuren urtheilte Lavoiſier (Oeuvres, T. II, p. 510) über das Phlogiſton: L'existence de ce principe me paraît absolument hypothétique; cet être, introduit par Stahl dans la chimie, loin d'y avoir porté la lumière, me paraît en avoir fait une science obscure et inintelligible pour ceux qui n'en ont pas fait une étude très-particulière. Und in ſeinen in denſelben Memoiren für 1783 ſtehenden, 1786 veröffentlichten Erwägungen über die Lehre vom Phlogiſton ſagte er (Oeuvres, T. II, p. 623 s.): Il est temps que je m'explique d'une manière plus précise et plus formelle sur une opinion que je regarde comme une erreur funeste à la chimie, et qui me paraît en avoir retardé considérablement les progrès par la mauvaise manière de philosopher qu'elle y a introduite. — Das ſind ſehr verſchiedene Urtheile eines und deſſelben Mannes; gewöhnlich werden nur die zuletzt ausgeſprochenen beachtet, aber bei einer hiſtoriſchen Betrachtung iſt auch an die früher abgegebenen zu erinnern.

*) Die Bedeutendſten unter den Chemikern, welche Lavoiſier als erſte Anhänger gewann: Berthollet, Guyton de Morveau, Fourcroy, waren ſelbſt noch in der Schule der Phlogiſtontheorie gebildet, hatten vorher dieſe Theorie gegen Lavoiſier's Angriffe aufrecht zu halten geſucht. Aber ſie wußten um ſo beſſer zu würdigen, was die neue Lehre der

eine neue Wiſſenſchaft conſtituirend betrachtet, ſondern als für einzelne und zwar höchſt wichtige Theile einer ſchon länger beſtehenden die Anſichten berichtigend: für ſo wichtige Theile dieſer Wiſſenſchaft und unter allgemeiner Einführung einer bis dahin ſo wenig zur Geltung gebrachten Forſchungsweiſe, daß das Ge-

---

älteren gegenüber an Fortſchritten bot, und ſie unterſchätzten Dies um ſo weniger, als ſie ſich einen Antheil an dem Verdienſte beimaßen, jene Lehre ſchließlich zur Geltung gebracht zu haben. Fourcroy kann bekanntlich nicht beſchuldigt werden, nach ſeinem Uebertritt zum Lavoiſier'ſchen Syſtem den Anſprüchen des letzteren Etwas vergeben zu haben, und es mag hier daran erinnert werden, wie er ſich in dem, 1795 bis 1797 für die Encyclopédie méthodique geſchriebenen Artikel Chimie geäußert hat. Er will hier die Geſchichte der Revolution geben, welche ſich in der Chemie vollzogen habe, und die Principien der, von ihm als die moderne bezeichneten Chemie darlegen. Wohl iſt er, anknüpfend daran, daß bereits vorher für die Chemie Selbſtſtändigkeit und Berechtigung zu eigenen Theorien beanſprucht und vertheidigt worden ſei, der Anſicht, daß gerade die Unterſuchungen der zunächſt vorausgegangenen Jahrzehnte ont terminé ce procès, et fait de la chimie une science réelle qui n'emprunte presque rien aux autres; aber ausdrücklich betont er die Stetigkeit in der Entwickelung der Chemie von ſchon früherer Zeit her. Die Revolution, welche in der Chemie ſtattgefunden habe, wird nach Fourcroy durch Black's Arbeit über die fixe Luft eingeleitet. Lavoiſier, welcher die vorher bereits begonnene Bewegung in die rechte Bahn eingelenkt und die von ihm eingeſchlagene Richtung mit ihren Conſequenzen zur Anerkennung gebracht habe, wird von Fourcroy gerühmt comme le père de la doctrine dont nous traçons l'histoire, comme le créateur d'nne méthode d'analyse chimique, il est pour cette science ce qu'ont été Kepler, Newton, Locke, Euler pour les mathématiques et la géometrie, il a trouvé une marche nouvelle, il a dirigé vraiment les pas de ses contemporains, il a changé d'une manière heureuse et l'art d'opérer et le mode de raisonner en chimie u. ſ. w.; aber vergeblich ſucht man hier nach einem Ausſpruche, daß die Chemie als Wiſſenſchaft überhaupt erſt ſeit Lavoiſier exiſtire, mit der Aufſtellung der Lehre des Letzteren erſt beginne. — Berthollet datirt die Chemie als Wiſſenſchaft mit allgemeineren Principien von der Aufſtellung einer Lehre, auf welche das Lavoiſier'ſche Syſtem am Allerwenigſten verändernd eingewirkt hatte: Ce n'est que depuis que l'on a reconnu l'affinité comme la cause de toutes les combinaisons, que la chimie a pu être regardée comme une science qui commençait à avoir des principes généraux (1803 in der Statique chimique, T. I, p. 6). Vgl. Lavoiſier's oben (S. 86, Anmerk.) mitgetheilte Aeußerung.

ſammtbild der Wiſſenſchaft dadurch ein anderes wurde. Die Geſtaltung, welche die Chemie durch Lavoiſier erhielt, erſchien jedoch Manchem als ſo auf den Arbeiten Anderer, welche ihrer ganzen Richtung nach der vorhergehenden Zeit angehören, fußend und mit ihnen verwachſen, daß Einzelnen dieſer Männer — Black, Prieſtley, Watt*) z. B. — in ſehr weitgehender Weiſe ein Antheil an der Neugeſtaltung der Chemie zugeſchrieben worden iſt**). Andererſeits hat man aber auch oft die dieſen Männern zuzugeſtehenden Anſprüche geringer angeſchlagen und die Chemie, wie ſie vor Lavoiſier daſtand, härter beurtheilt; nur dem Namen nach ſoll die Chemie vor Lavoiſier exiſtirt haben, welcher ſie als Wiſſenſchaft erſt habe ſchaffen müſſen, und nach dem Lande, in welchem er Dies gethan habe, ſei die Chemie als eine franzöſiſche Wiſſenſchaft zu betrachten***).

*) Wegen des Antheils, welcher Demſelben an der (ſpäter zu beſprechenden) Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers zukomme.

**) So betrachtete Brougham (Lives of men of letters and science, who flourished in the time of George III., Vol. I, Paris 1845, Preface p. XI) Black's Entdeckungen als the foundation of modern chemistry, und (p. 269 s.) Prieſtley als the immediate, as Black was the more remote, author of modern chemical science. So hat man nach Cuvier (in ſeinem Eloge historique de Priestley; Mémoires de l'Institut des sciences, lettres et arts: Sciences math. et phys., T. VI, Paris 1806, Histoire p. 42) mit allem Rechte Prieſtley zu betrachten comme un des pères de la chimie moderne — —, mais c'est un père qui ne voulut jamais reconnoître sa fille. So wird (Correspondence of the late James Watt on his discovery of the theory of the composition of water, edited by J. P. Muirhead, London 1846, p. I.) die Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers, als von Watt gemacht, bezeichnet als the commencement of a new era, the dawn of a new day, in physical inquiry, — the real foundation of the new system of chemistry.

***) So ſagte Dumas (Leçons sur la philosophie chimique, Paris 1837, p. 137) bei der Beſprechung von Lavoiſiers Leiſtungen: Il fallait refaire une science qui n'existait encore que de nom; et cette science, c'était la chimie. So Buckle (History of civilisation in England, 2. ed., Vol. I, London 1858, p. 801): That we owe to France the existence of chemistry as a science, will be admitted by every one who uses the word science in the sense in which alone it ought to be understood, namely, as a body of generalizations so irrefragably true, that

Welche von dieſen Anſichten iſt die richtige? War wirklich für Alle, welche vor Lavoiſier forſchend von ſeinem Geiſte noch nicht angehaucht waren oder gleichzeitig mit ihm thätig ſich der Einwirkung dieſes Geiſtes entzogen, — war, um von Vielen nur Einige zu nennen, für Boyle, für Stahl, war für Prieſtley, war für Black, Cavendiſh, Scheele und Bergman ihre Auffaſſung der Chemie, ihre Bearbeitung derſelben noch keine wiſſenſchaftliche?

Daß ſo verſchiedene Urtheile ausgeſprochen worden ſind, beruht nicht etwa lediglich darauf, ob eine gewiſſe Begeiſterung für Einen oder den Anderen unter Denen, welche durch Entdeckungen auf dem Gebiete der Chemie ihre Namen berühmt gemacht haben, ihm allzu großen Antheil an der Entwickelung dieſes Zweiges des Wiſſens zugeſtehen ließ; auch nicht etwa nur auf der Ungleichheit der Bekanntſchaft mit den Leiſtungen in einer oder der anderen Zeit oder Richtung. Doch darf man wohl ſagen, daß für Viele der vorzugsweiſe Anblick Deſſen, was zu einer gewiſſen Zeit in der Wiſſenſchaft ſich änderte, überſehen ließ, wieviel — auch an allgemeineren Reſultaten und Anſichten — in die neue Periode aus der früheren überging und der erſteren immer noch Fundamente ihres Wiſſens abgab. Aber namentlich beruht die Verſchiedenartigkeit der Beurtheilung darauf, daß Einigen das Geltendmachen einer beſtimmten und ſeitdem ſtets feſtgehaltenen Methode der Forſchung auf einem gewiſſen Gebiete als die Forſchung ſelbſt erſt zu einer wiſſenſchaftlichen erhebend, als die Exiſtenz der betreffenden Wiſſenſchaft erſt bedingend erſcheint, während Andere die Exiſtenz der letzteren ſchon für die Zeiten anerkennen, in welchen die Aufgabe der

though they may be subsequently covered by higher generalizations, they cannot be overthrown by them; in other words, generalizations which may be absorbed, but not refuted. So A. Wurtz (Histoire des doctrines chimiques etc., Paris 1868, p. I): La chimie est une science française; elle fut constituée par Lavoisier, und (Bulletin de la société chimique de Paris, T. XI, 1869, p. 277): Considérant Lavoisier comme le véritable fondateur de la science chimique, j'ai voulu dire que cette science est française par son origine, ou qu'elle est née en France.

Wiſſenſchaft ſo wie ſpäter aufgefaßt war, wenn man auch dieſe Aufgabe nach anderen, weniger richtigen Methoden zu löſen ſuchte oder die richtige Methode nur unvollkommen — allzu beſchränkt oder durch falſche Vorausſetzungen beirrt — anzuwenden wußte.

Ich will in dem Folgenden zuſammenzuſtellen ſuchen, was über die Ausbildung der Chemie vor Lavoiſier und darüber, ob dieſe damals bereits als Wiſſenſchaft daſtand, urtheilen läßt. Zu dem Vorhergehenden habe ich ſchon einzelne Arbeiten aus jener Zeit etwas eingehender beſprochen, gerade auch deßhalb, daß man den Werth derſelben richtiger bemeſſen könne, als es eine kurze Angabe der Reſultate geſtatten würde, und damit Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage gegeben ſeien, ob dieſe Arbeiten als wiſſenſchaftliche Leiſtungen anzuerkennen ſind, oder nicht. Aber etwas umfaſſender glaube ich hier noch darüber berichten zu ſollen, wie die Chemie damals aufgefaßt wurde, welche Kenntniſſe für ſie erworben, welche Anſichten in ihr geltend waren. — Die Grenze, bis zu welcher dieſe Zuſammenſtellung ſich zu erſtrecken hat, iſt nicht durch Eine Jahreszahl anzugeben. Um 1775 etwa beginnt mit der ernſtlicheren Anzweiflung der Phlogiſtontheorie die Forſchungsweiſe Lavoiſier's in Gegenſatz zu den bis dahin herrſchenden Anſchauungen zu treten; aber ohne Anerkennung bleibt die erſtere während einer Reihe von Jahren bei vielen Chemikern, welche immer noch an der vorausgegangenen Richtung feſthalten und deren Leiſtungen, ſoweit ſie von jener Forſchungsweiſe unabhängig waren, bei Betrachtung Deſſen nicht unerwähnt bleiben dürfen, was dieſer Richtung angehört.

Schon vor der Zeit, zu welcher Lavoiſier ſeinen Einfluß auf die Chemie ausübte, war dieſe nicht mehr die Kunſt, edle

Metalle künſtlich hervorzubringen, und ſie war auch nicht mehr nur nach ihren Beziehungen zu der Heilkunde, als Pharmacie oder als Grundlage mediciniſcher Syſteme, aufgefaßt. Die Chemie, welche gegen das Ende der Herrſchaft der Phlogiſtontheorie hin „die moderne" genannt wurde, hatte namentlich mit der älteren: der Alchemie nur den Namen gemeinſam, und faſt ſchämte ſie ſich deſſen*). Was Boyle gegen das Ende des ſiebenzehnten Jahrhunderts ausgeſprochen hatte: er wolle ſich mit der Chemie nicht als ein Alchemiſt oder als ein Arzt beſchäftigen, ſondern als ein Naturforſcher durch Unterſuchungen, welche dem von der Naturforſchung vorgeſteckten Ziele zuſtreben, — es war in dem achtzehnten Jahrhundert allen namhafteren Chemikern zur Richtſchnur ihrer Thätigkeit geworden. Wie Stahl bereits die Aufgabe der Chemie definirt hatte: dieſe ſei die Kenntniß der Zerlegung der zuſammengeſetzten Körper in ihre Beſtandtheile und der Zuſammenfügung der erſteren aus den letzteren, ſo iſt für alle Chemiker in der uns jetzt beſchäftigenden Zeit die Chemie die Lehre von der Zuſammenſetzung der Körper: wie ſie zuſammengeſetzt ſind und wie ſie zuſammengeſetzt werden. Scharf unterſchieden war damals ſchon, was der reinen (ſ. g. philoſophiſchen) Chemie zukommt, von den Anwendungen der Reſul-

*) Ich muß hier, und in dem Folgenden noch öfters, Stellen aus Schriften jener Zeit anführen, ſoll Das, was ich ſage, ganz deutlich werden. Nachdem Macquer in ſeinem Dictionaire de chimie (2. éd., Paris 1778, T. I, p. 245) erklärt hat, was Chemie ſei: La chimie est une science dont l'objet est de reconnoître la nature et les propriétés de tous les corps, par leurs analyses et leurs combinaisons, äußert er ſich weiter: Mais on ne sauroit trop répéter que cette définition ne convient qu'à la chimie moderne, et nullement à l'ancienne, qui, totalement étrangère à la vraie physique, n'avoit presque pour objet que la pierre philosophale, c'est-à-dire, un amas monstrueux de procédés occultes et absolument dénués de liaisons et de principes. La chimie qui est l'objet de cet ouvrage, n'a heureusement rien de commun que le nom avec cette ancienne chimie; et cette seule conformité est même encore un mal pour elle, par la raison que ç'en est pour une fille pleine d'esprit et de raison, mais fort peu connue, de porter le nom d'une mère fameuse par ses inepties et ses extravagances.

tate derſelben für andere Wiſſenſchaften oder Künſte. Was die erſtere leiſten, was ſie erforſchen ſoll: es wurde damals in derſelben Weiſe aufgefaßt, wie noch jetzt. Wohl können einzelne Angaben über den Begriff der Chemie aus der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts uns frembartig klingen*): namentlich dann, wenn die Sprache, in welcher ſie gemacht ſind, ſeitdem ſtärkeren Wandelungen unterlag; aber dem Sinne nach, und ſelbſt den Worten nach wo die gebrauchte Sprache ſich weniger verändert hat**), könnten jene Ausſprüche noch in unſerem Jahrhundert gethan ſein. — Und recht ſichere Reſultate glaubte man damals, um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, in der Chemie bereits erreicht zu haben: Reſultate, welche man den in der Mathematik erhaltenen zu vergleichen keinen Anſtand nahm***). Aller-

*) Eines der verbreitetſten Lehrbücher um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts war Juncker's Conspectus chemiae theoretico-practicae; in der deutſchen Ausgabe (I. Theil, Halle 1749, S. 1) wird folgende Erklärung gegeben: „Die philoſophiſche Chemie iſt eine Kunſt, welche lehret die zu unſerem Erdboden gehörigen Cörper nach der unterſchiedlichen Art, wie ihre Theile zuſammenhängen, durch geſchickte Werckzeuge ſo wol in Theile von einerley Art zu zertheilen, als auch in ihre unterſchiedene Beſtandtheile zu zerlegen, oder dieſelbe zuſammen zu häufen, zuſammen zu ſetzen und die natürlichen Miſchungen und Auflöſung nachzuahmen, damit dadurch die verſchiedene Materie oder Beſtandtheile der Cörper wie auch ihre Eigenſchaften und Wirckungen nach den nächſten Urſachen mögen erkannt werden".

**) So die in Macquer's Elémens de chymie théorique (nouv. éd., Paris 1753, p. 1) gegebene Erklärung: Séparer les différentes substances qui entrent dans la composition d'un corps, les examiner chacune en particulier, reconnoître leurs propriétés et leurs analogies, les décomposer encore elles-mêmes, si cela est possible, les comparer et les combiner avec d'autres substances, les réunir et les rejoindre de nouveau ensemble pour faire reparoître le premier mixte avec toutes ses propriétés; ou par des mélanges différemment combinés produire de nouveaux corps composés, dont la nature même ne nous a pas donné le modèle; c'est-là l'objet et le but principal de la chymie. Vgl. auch Macquer's kürzere Erklärung, was Chemie ſei, oben S. 92 Anmerk.

***) Wie z. B. Macquer in der Vorrede zu den in der vorhergehenden Anmerkung citirten Elémens: Man könne gewiſſermaßen jetzt

dings wurde die Chemie damals noch von Einigen nur als eine auf empiriſchem Wiſſen beruhende Kunſt betrachtet, und was ſie leiſtete wurde namentlich der Phyſik gegenüber nicht ſo gewürdigt, wie es die Vertreter der Chemie verlangen zu können glaubten.*) Aber von Männern, deren umfaſſendes Wiſſen ihrem Urtheil ein ſehr großes Gewicht gab, wurde doch die Chemie in einer Weiſe anerkannt, welche ſelbſt dem Anſpruchvollſten genügen mußte, und ihr unter den Naturwiſſenſchaften eine wahrhaft ausgezeichnete Stelle angewieſen**).

(1753) die Chemie der Geometrie vergleichen; beide Wiſſenſchaften umfaſſen ein weites, täglich noch beträchtlich zunehmendes Gebiet; beide geben die Begründung nützlicher und ſelbſt der menſchlichen Geſellſchaft nothwendig gewordener Künſte ab; beide haben leurs axiomes et leurs principes certains, les uns démontrés par l'évidence, et les autres appuyés sur l'experience. Par conséquent l'une peut aussi-bien que l'autre être réduite à certaines vérités fondamentales qui sont la source de toutes les autres. Ce sont ces vérités fondamentales, qui réunies ensemble, et présentées avec ordre et précision, forment ce qu'on appelle Elémens d'une science.

*) Charakteriſtiſch iſt, wie Venel in dem Artikel Chymie der, von 1751 an durch Diderot und d'Alembert herausgegebenen Encyclopédie klagt, daß die Chemie ſelten richtig aufgefaßt werde, wenig Unterrichtete in ihr nur eine Experimentirkunſt ſehen, die Phyſiker über Chemie ohne Sachkenntniß urtheilen; die Chemie werde ungerecht beurtheilt, namentlich ſo fern man ſie der Phyſik nachſetze.

**) In der Explication du système des connaissances humaines, welche in der vorerwähnten Encyclopädie hinter dem Discours préliminaire des éditeurs ſteht, wird die Chemie in folgender Weiſe charakteriſirt: La chymie est imitatrice et rivale de la nature; son objet est presque aussi étendu, que celui de la nature même; cette partie de la physique est entre les autres ce que la poësie est entre les autres genres de littérature; on elle décompose les êtres, ou elle les revivifie, ou elle les transforme. In den ſpäteren Ausgaben der Encyclopädie iſt aus dieſer Charakteriſtik der Chemie die Vergleichung derſelben mit der Poeſie allerdings weggefallen. — Andere urtheilten übrigens, ſelbſt beträchtlich ſpäter, weniger günſtig über die Chemie; ſo Buffon 1774 in ſeiner Introduction à l'histoire des minéraux, in welcher er den Chemikern neben der Annahme hypothetiſcher Subſtanzen u. A. namentlich ihre dunkele Sprachweiſe zum Vorwurfe macht und an die Bemerkung, einige neuere Chemiker ſprechen zuerſt Franzöſiſch, die Hoffnung knüpft: Cette science va donc naître puisqu'on commence à la parler.

Betrachten wir, welche Kenntniſſe jene Anſprüche, dieſes Urtheil rechtfertigten.

Wir beginnen mit den Metallen, aus deren Bearbeitung wohl die erſten Anfänge der Chemie hervorgegangen waren. Was Geber zur Charakteriſtik der Metalle geſagt hatte: daß ſie miſchbare, ſchmelzbare, unter dem Hammer dehnbare Körper ſeien, wurde um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts noch als gültig angeſehen, und als eigentliche Metalle wurden immer noch die ſechs ſchon lange bekannten: Gold und Silber als vollkommene, Kupfer, Eiſen, Zinn und Blei als unvollkommene betrachtet. Das Queckſilber galt um jene Zeit, um ſeiner vermeintlichen dauernden Flüſſigkeit willen, den Meiſten nur als ein den vorhergehenden naheſtehender Körper, wenn es auch öfters, ſchon von dem Ende des fünfzehnten Jahrhunderts an, als ein Metall bezeichnet oder ausdrücklich als den Metallen zugehörig erklärt worden war; die von Macquer um 1750 ausgeſprochene Anſicht, das Queckſilber ſei ein wahres aber bei gewöhnlicher Temperatur bereits geſchmolzenes Metall, fand indeſſen ihre Beſtätigung durch die von 1760 an bekannt gewordenen Beobachtungen über das Erſtarren dieſes Körpers bei ſehr ſtarker Erkaltung. — Von den eigentlichen oder ganzen Metallen waren ſeit Baſilius Valentinus' und Paracelſus' Zeiten den Metallen ähnliche aber der Dehnbarkeit ermangelnde Körper als Halbmetalle unterſchieden worden: eine Claſſe von Körpern, in welche man außer wirklich metalliſchen Subſtanzen früher manchmal auch einzelne metallhaltige geſtellt hat; metalliſches Antimon und Arſen, Wismuth und Zink waren ſchon länger anerkannte Glieder dieſer Claſſe. Aber was bereits Paracelſus und Libavius vorausgeſagt hatten: daß die Zahl der ganzen und der halben Metalle nicht eine begrenzte ſei ſondern durch ſpätere Unterſuchungen Vergrößerung finden werde, ging jetzt ſchon in Erfüllung. Von 1750 an war durch Watſon's, Scheffer's, Lewis', Marggraf's u. A. Arbeiten das Platin als ein eigenthümliches Metall bekannt, als den Halbmetallen ſich anreihend durch die Unterſuchungen Brandt's

von 1735 an das Kobalt-, durch die Crouſtedt's von 1751 an das Nickelmetall; nach Scheele's Verſuchen über den Braunſtein ſprach Bergman ſofort, 1774, die Vermuthung aus, daß dieſe Subſtanz der Kalk eines eigenthümlichen Metalles ſei, und die Reduction des letzteren gelang in demſelben Jahre Gahn. Und weiter ging noch, ganz in Verfolgung der ſchon vor Lavoiſier eingeſchlagenen Richtung der Chemie und unabhängig von dem Einfluß des Letzteren, die Erkenntniß ſolcher Subſtanzen, welche eigenthümliche Metalle geben, und die Darſtellung der letzteren, ſo die des Molybdäns und des Wolframs bald nach 1780, anderer noch ſpäter aufgefundener nicht zu gedenken.

Eine große Anzahl von Körpern kannte man als in nächſter Beziehung zu dieſen Metallen ſtehend: als vermeintliche Beſtandtheile oder als Verbindungen derſelben. Man kannte die ſ. g. Metallkalke, und daß die Metalle in ſie übergeführt werden durch Einwirkung von Feuer auf die erſteren oder durch Erhitzen der Metalle mit Salpeter oder bei Behandlung derſelben mit Säuren. Zahlreiche Verbindungen der Metalle mit Schwefel waren bekannt: natürlich vorkommende und künſtlich dargeſtellte; und auch einzelne Verbindungen der Metalle mit Phosphor waren bereits dargeſtellt. Sehr viele Salze der Metalle, aus der Einwirkung der Säuren auf die letzteren oder die Kalke derſelben reſultirend, waren bekannt, und auch ſolche hierhergehörige Verbindungen, welche in Folge wechſelſeitiger Zerſetzungen oder ſelbſt bei etwas complicirteren Vorgängen gebildet werden (flüchtige Metallverbindungen z. B., welche bei dem Erhitzen von Metallkalken mit Kochſalz und Vitriolſäure entſtehen).

Dieſen Salzen ſtellten ſich noch die an die Seite, welche die damals bekannten Alkalien und Erden mit den verſchiedenen Säuren bilden können. — Schon länger war das flüchtige Alkali von dem fixen unterſchieden; aber dem früher allein oder doch vorzugsweiſe beachteten feuerbeſtändigen Alkali, dem ſ. g. vegetabiliſchen, war in dem achtzehnten Jahrhundert — mit Beſtimmtheit von dem Bekanntwerden der Verſuche Duhamel's

1735 an — das aus dem Kochſalz zu erhaltende ſ. g. mineraliſche als zweites zugetreten. — Mehrere Erden waren bereits als eigenthümliche erkannt, und über die Aehnlichkeit des chemiſchen Verhaltens, welches einigen unter ihnen einerſeits und den eigentlichen Alkalien andererſeits zukommt, herrſchte kein Zweifel mehr. Alkaliſche Erden waren Kalk und Magneſia ſchon für Fr. Hoffmann, welcher zuerſt, von 1722 an, die letztere von dem erſteren unterſchied; derſelbe Forſcher ſprach damals aus, daß die in dem Alaun mit Vitriolſäure verbundene Erde eine eigenthümliche ſei. Die Exiſtenz verſchiedener, mit Säuren verbindbarer Erden wurde bald beſtätigt, und die Erkenntniß des Vorkommens derſelben in mannichfaltigen Subſtanzen hinderte nicht an der Gewinnung der Einſicht, daß die Entdeckung noch anderer ſolcher Erden in Ausſicht ſtehe. Als Marggraf 1754 und 1759 neben der Beſtätigung der Eigenthümlichkeit der Alaunerde und der Magneſia das Vorkommen derſelben in verſchiedenen Mineralien erwieſen, als er 1759 auch die Eigenthümlichkeit des aus dem Kochſalz zu erhaltenden Alkali's beſtätigt hatte, glaubte er geradezu ausſprechen zu können: mehrere unter ſich verſchiedene ſ. g. alkaliſche oder abſorbirende Erden werden wohl noch bekannt werden und auch mehrere fixe Alkalien mögen exiſtiren. In reichem Maße iſt dieſe Vorausſagung ſpäter in Erfüllung gegangen; in die Zeit, deren Betrachtung uns hier beſchäftigt, fällt mindeſtens noch die Entdeckung der Baryterde (durch Scheele 1774). — Die Eintheilung der Erden in vier Arten: kalkige, gypſige, thonige und verglasbare, welche Pott mit Vorbehalt, daß dieſe ihm als einfachſte erſcheinenden Erdarten wohl auch zerlegt werden könnten, um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts aufrecht zu erhalten ſuchte, erwies ſich bald einerſeits als unrichtig, ſofern der Gyps auf Grund der Verſuche Marggraf's (ſchon 1750) und Anderer als aus Kalkerde, Vitriolſäure und Waſſer, und etwas ſpäter auch der Thon als im Weſentlichen aus Alaunerde und Kieſelerde zuſammengeſetzt betrachtet wurde, andererſeits als unzureichend in Folge der Anerkennung noch anderer Erden als eigenthümlicher. Aller-

dings wurde damals noch die verglasbare Erde oder Kieſelerde mit den anderen Erden in Eine Claſſe zuſammengeſtellt, wenn gleich unter Hervorhebung, wie verſchieden ſich die erſtere Erde zu Säuren verhalte; ganz unbeachtet blieb, wie übrigens auch noch lange nachher, die ſchon von Tachenius 1666 ausgeſprochene Anſicht, daß die Kieſelerde ſelbſt ſaurer Natur ſei.

Die Zahl der damals bekannten verſchiedenen Säuren war bereits eine ſehr beträchtliche. Aus früheren Jahrhunderten war den Chemikern die Kenntniß der Salpeterſäure, der Salzſäure, des Königswaſſers (welches, wie auch ſpäter noch, als eine beſondere Säure betrachtet wurde) und der Schwefelſäure zugekommen. Das achtzehnte Jahrhundert fügte der Kenntniß dieſer Säuren bald noch die mehrerer anderer hinzu: die Phosphorſäure wurde, namentlich durch Marggraf 1743, als eine eigenthümliche nachgewieſen; das von Homberg 1702 aus dem Borax erhaltene ſ. g. Sedativſalz wurde richtiger als eine Säure erkannt und von Bergman 1775 als Borarſäure bezeichnet. In das Ende der Herrſchaft der Phlogiſtontheorie fällt noch die Entdeckung der Flußſäure (vergl. S. 80). Von der Vitriolſäure hatte ſchon Stahl (1702) die phlogiſtiſirte Vitriolſäure (ſchweflige Säure) als eine beſondere Säure unterſchieden; Scheele unterſchied 1774, wie ſpäter auch Andere, von der Salpeterſäure die phlogiſtiſirte Salpeterſäure (ſalpetrige Säure). Für die ſ. g. fixe Luft oder Luftſäure (Kohlenſäure) war durch Black's (1757), Cavendiſh's (1766) und Bergman's (1774) Unterſuchungen feſtgeſtellt worden, daß ſie den Säuren zuzurechnen iſt. Den weißen Arſenik, deſſen ſaure Natur noch nicht deutlich erkannt war, lehrten Verſuche Macquer's von 1746 an, beſtimmter noch Verſuche Scheele's 1775, zu einer unzweifelhaften Säure, der Arſenikſäure, umwandeln; als Glieder der Claſſe von Säuren, die dann als Metallſäuren unterſchieden wurden, entdeckte Scheele 1778 die Molybdänſäure, 1781 die in dem Tungſtein enthaltene (Wolfram-) Säure. — Der am Längſten bekannten Säure, der Eſſigſäure, war bereits eine beträchtliche Anzahl anderer ſ. g. vegetabiliſcher Säuren zugetreten:

so, wie bereits bei der Berichterstattung über Scheele's Leistungen (S. 80) anzugeben war, die Weinsäure, die Oxalsäure, die Citronensäure, die Aepfelsäure, die Gallussäure; die schon früher dargestellten s. g. Benzoeblumen waren zu Bergman's Zeit als eine eigenthümliche Benzoesäure erkannt und das s. g. Bernsteinsalz (die Bernsteinsäure) war schon seit Lemery (1675) als eine den Pflanzensäuren nahe kommende Säure betrachtet, von Bergman geradezu denselben zugerechnet worden. Der Entdeckung der Milchsäure, der Schleimsäure, der Harnsäure ist auch bereits bei der Besprechung Scheele's erwähnt worden. Für die Erkenntniß mehrerer anderer Säuren waren Vorarbeiten gemacht, ohne daß diese bis dahin zu der bestimmten und richtigen Unterscheidung der betreffenden Säuren geführt hätten. Wir verweilen hierbei nicht; auch nicht dabei, daß damals bereits manchmal eine Art Säure als eigenthümlich angesehen und mit einem besonderen Namen bezeichnet wurde, für welche spätere Arbeiten die Identität mit einer anderen nachwiesen.

Die vorstehenden Seiten lassen ersehen, daß eine große Zahl eigenthümlicher chemischer Substanzen bis zu dem Sturze der Phlogistontheorie von den Anhängern der letzteren oder bereits von ihren Vorgängern erkannt war. Aber diese Zahl würde eine beträchtlich vergrößerte werden, wollte ich in vollständigerer Weise die damals schon als eigenthümliche unterschiedenen Substanzen aufzählen. Viele und selbst wichtigste Körper waren außer den hier genannten schon vor jener Zeit entdeckt worden; mehrere selbst aus der Reihe derjenigen Substanzen, welche die Resultate späterer Forschungen als unzerlegbare betrachten ließen und die uns noch als solche gelten. Der Phosphor war, vorzugsweise durch Kunckel's Bemühungen um die Darstellung desselben, seit 1674 bekannt, und hundert Jahre später hatte Scheele die Veränderung der Salzsäure bei Einwirkung derselben auf Braunstein und den Körper, welchen wir jetzt als Chlor bezeichnen, kennen gelehrt. Was jetzt als Wasserstoff benannt wird, war durch die Untersuchungen von Cavendish schon 1766 (vergl. S. 68 f.) als eine eigenthümliche Luftart unterschie-

den; was wir jetzt als Stickſtoff und als Sauerſtoff benennen, ließen die Unterſuchungen von Rutherford, Prieſtley und Scheele 1772 und in den nächſtfolgenden Jahren als beſondere Luftarten erkennen (vgl. weiter unten bei der Beſprechung der die atmoſphäriſche Luft betreffenden Reſultate). An eine Vervollſtändigung der Angaben, welche bezüglich der Bekanntſchaft mit zuſammengeſetzten Subſtanzen in dem Vorhergehenden gemacht ſind, darf ich hier nicht denken, nur an Einiges noch erinnern, was Verbindungen angeht, die ſpäter als der organiſchen Chemie zugehörig claſſificirt wurden (für die Eintheilung der Verbindungen in mineraliſche oder unorganiſche und in organiſche finden ſich, von früheren Vorbereitungen für dieſe Unterſcheidung abgeſehen, die Grundlagen bereits bei Macquer und bei Bergman). Der Weingeiſt war ſchon lange (aber noch nicht der ganz waſſerfreie) bekannt, und auch die bei der Einwirkung verſchiedener Säuren auf denſelben entſtehenden Producte, in welche Etwas aus der angewendeten Säure eingeht; auch der gewöhnliche Aether, in welchem übrigens, wegen vermeintlicher Analogie mit den anderen Aetherarten, ein Gehalt an etwas aus der zu ſeiner Bereitung angewendeten Vitriolſäure Stammendem angenommen wurde, wenn gleich Einzelne, namentlich Macquer, ſich dagegen erklärten und Dieſer es geradezu ausſprach, der Aether ſei Weingeiſt, welcher durch Entziehung von Waſſer in ſeiner Miſchung abgeändert ſei. Flüchtige Oele waren mehrere bekannt. Als den eigenthümlichen Beſtandtheil des Berlinerblau's und der von dem letzteren ſich ableitenden Verbindungen iſolirte Scheele 1782 die Blauſäure. — Doch jedes Weitergehen in dem Verſuche, eine vollſtändigere Aufzählung der eigenthümlichen Subſtanzen zu geben, welche bereits in der jetzt von uns zu betrachtenden Zeit entdeckt waren, würde über die hier einzuhaltenden Grenzen hinausführen und iſt für Das, was dieſe Zuſammenſtellung bezweckt, nicht einmal nöthig. Iſt aber auch eine erſchöpfendere Berichterſtattung hierüber wie über die damals ausgeführten wichtigeren Arbeiten überhaupt nicht zuläſſig: Einiges iſt doch noch einer eingehenderen Erörterung zu unterziehen,

und Dies betrifft zunächſt die Anſichten, welche man zu jener Zeit bezüglich der Zuſammenſetzung der verſchiedenen Körper hatte.

Ziemlich vorgeſchritten waren bereits die Kenntniſſe, welche man über die Beziehungen einfacherer Subſtanzen zu zuſammengeſetzteren erworben hatte. — Anerkannt war, daß gewiſſe Subſtanzen, unter Fortdauer derſelben, in anderen zuſammengeſetzteren Subſtanzen als Beſtandtheile derſelben enthalten ſind, und zwar nicht etwa nur hypothetiſche Grundſtoffe ſondern wirklich darſtellbare Subſtanzen. Für eine größere Zahl ſolcher Körper, die wir als Schwefelmetalle bezeichnen, war z. B. ſchon damals außer Zweifel, daß ſie gewöhnlichen Schwefel und welches Metall ſie in ſich enthalten; der Zinnober iſt wohl der Körper, für welchen man am Früheſten richtige Erkenntniß findet (bis zu Geber läßt ſie ſich zurückverfolgen), daß er eine chemiſche Verbindung für ſich darſtellbarer Subſtanzen, und welcher, iſt, und dieſer Erkenntniß hatte ſich ſpäter richtige Einſicht in die Zuſammenſetzung mehrerer anderer Schwefelmetalle angereiht. — Allerdings hielt man noch an dem von früher überkommenen Sprachgebrauche feſt, jede auf den Geſchmacksſinn wirkende und in Waſſer lösliche Subſtanz als Salz zu benennen. Aber als einfachere Salze hatte man bereits ſ. g. ſaure Salze einerſeits, ſ. g. alkaliſche andererſeits unterſchieden, auch die erſteren geradezu ſchon als Säuren, die letzteren als Alkalien bezeichnet; als zuſammengeſetzte, neutrale oder Mittelſalze benannte man, namentlich nach G. F. Rouelle's Vorgang (1744), alle die aus der Vereinigung von Säuren mit Alkalien aber auch mit Erden und mit Metallkalken reſultirenden, ſelbſt ſchon unter Hinzurechnung ſolcher ſchwer- oder unlöslicher Körper zu dieſer Claſſe von Salzen, welche aus einer Säure und etwas die Eigenſchaften derſelben Abſtumpfendem (was damals bereits als die Baſis des Salzes bezeichnet wurde) beſtehen. — Für das aus Pflanzen und pflanzlichen Produkten durch Verbrennen darzuſtellende Alkali war die lange herrſchende irrige Lehre, daß es

erſt bei dieſem Vorgange aus anderen Subſtanzen ſich zuſammenſetze, durch Marggraf 1764 berichtigt worden; die (ſpäter von Lavoiſier wieder bezweifelte) Präexiſtenz des Alkali's in den Pflanzen, im Weinſtein u. a. war von den meiſten Chemikern anerkannt. — Black's Arbeiten (vgl. S. 57 ff.) hatten kennen gelehrt, was für die Alkalien und die Erden den ſ. g. milden Zuſtand von dem ätzenden unterſcheidet: daß die ätzenden Alkalien und Erden die einfacheren Subſtanzen ſind, die ſ. g. milden aber Verbindungen der erſteren mit fixer Luft. — Hatten ſchon frühere Chemiker, z. B. Lemery (1700), die Vermuthung ausgeſprochen, in der bei der Löſung eines Metalles in Säuren ſich entwickelnden brennbaren Luft ſei der brennbare Beſtandtheil aus dem Metall enthalten, ſo führten Cavendiſh's Unterſuchungen (1766; vgl. S. 68 f.) noch beſtimmter zu der Anſicht, daß die Metalle überhaupt ſich nur unter Ausgabe ihres Phlogiſtons, d. h. verkalkt, mit Säuren vereinigen. Die früher, noch um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts herrſchende Lehre, daß die Metallſalze Säuren als den einen, ein Metall als den anderen Beſtandtheil in ſich enthalten, war berichtigt, wenn ſie auch an Stahl einen Vertheidiger gefunden hatte, ſofern deſſen Meinung war, daß für die Vereinigung einer metalliſchen Subſtanz mit einer Säure ein Phlogiſtongehalt der erſteren unerläßliche Bedingung ſei; Bergman konnte die wichtige Erkenntniß, daß ein Metall nicht als ſolches ſondern nur verkalkt in Verbindung mit Säuren eingeht, daß es bei der Löſung in Säuren verkalkt wird, als eine ſicher erwieſene betrachten.

Welche für ſich darſtellbare Subſtanzen Beſtandtheile eines Körpers ſeien, wurde bereits in ganz ähnlicher Weiſe unterſucht, wie ſie auch nachher ſtets in Anwendung geblieben iſt. Die auffallenderen äußeren Eigenſchaften eines etwa aus einer Verbindung abgeſchiedenen Beſtandtheiles gaben nicht allein die Anhaltspunkte für die Beurtheilung deſſelben ab, ſondern auf die Natur der Beſtandtheile eines Körpers ſchloß man bereits allgemein aus dem chemiſchen Verhalten; man prüfte die Löslich-

keit in gewiſſen Flüſſigkeiten, man unterſuchte, ob eine Löſung bei der Miſchung mit gewiſſen Reagentien, oder bei der Einwirkung beſtimmter feſter oder luftförmiger Subſtanzen beſondere Färbungen giebt oder charakteriſtiſche Niederſchläge ſich bilden läßt, und man ſchloß aus dem Auftreten oder Ausbleiben ſolcher Erſcheinungen darauf, welche Metalle, welche Säuren, welche Baſen u. ſ. w. in dem zu unterſuchenden Körper enthalten ſeien oder nicht. Nach Boyle's, Fr. Hoffmann's Marggraf's u. A. Vorarbeiten hatte Bergman die qualitative Analyſe in einer Weiſe ausgebildet, welche die Behandlung derſelben in der damaligen Zeit in der That als der in ſpäterer eingehaltenen ganz vergleichbar erſcheinen läßt, wie viel ſelbſtverſtändlich dieſe ſpätere Zeit auch den Hülfsmitteln zur Analyſe und den Kenntniſſen bezüglich der letzteren hinzugefügt hat. Mit paſſenden Löſungsmitteln, mit dem Aufſchließen ſolcher Mineralien, welche der Einwirkung der Säuren widerſtehen, mit zweckmäßigen Reagentien, mit dem Verhalten und den charakteriſtiſchen Reactionen einer großen Anzahl wichtigſter Subſtanzen war man damals in einer nicht zu unterſchätzenden Weiſe bekannt, und dadurch befähigt, ſolche Subſtanzen als eigenthümliche nachzuweiſen, welche früher von ähnlichen nicht unterſchieden oder überhaupt weniger beachtet worden waren; ich brauche hier nicht noch einmal daran zu erinnern, was ſchon aus dem Vorhergehenden erhellt: wie reich an Entdeckungen eigenthümlicher Subſtanzen die Zeit war, welche dem Sturze der Phlogiſtontheorie vorausging. Und Dem, was man von der qualitativen Analyſe auf naſſem Wege damals wußte und in Anwendung brachte, war auch bereits, wiederum ganz beſonders durch Bergman (1773 bis 1779), eine weit vorgeſchrittene Kenntniß von der Anwendung des Löthrohrs, namentlich für die Beſtimmung von Mineralien und der Beſtandtheile derſelben, hinzugefügt. Die qualitative Analyſe gehört zu Dem in der Chemie, was die durch Lavoiſier eingeleitete neue Zeit von der vorausgegangenen, ſeinem ganzen Inhalte nach, doch mit Ausnahme der Deutung der Elementarzuſammenſetzung der zu erkennenden

und zu unterſcheidenden Subſtanzen, ohne erhebliche Umgeſtaltung und Bereicherung übernommen hat.

Aber auch was die weiter zurückgebliebene quantitative Analyſe angeht, hat dieſe neue Zeit von der ihr vorausgegangenen an Methoden und Reſultaten mehr überliefert erhalten, als man nach der früher vorherrſchenden Richtung, vorzugsweiſe das Qualitative der Erſcheinungen zu beachten und als das zu Erklärende anzuſehen, erwarten möchte. Wie wichtig auch viele, jetzt zum erſten Male ausgeführte quantitative Beſtimmungen waren: der größere Theil Deſſen, was die ſ. g. antiphlogiſtiſche Chemie zunächſt über die quantitative Zuſammenſetzung der verſchiedenen Körper anzugeben wußte, beruhte noch ganz auf den durch die letzten Anhänger der Phlogiſtontheorie gemachten Ermittelungen oder war aus der Sprachweiſe der von dieſen Chemikern noch beibehaltenen Vorſtellungen in die der durch Lavoiſier zur Anerkennung gebrachten Anſichten überſetzt. Ich darf hier nicht verſuchen, in Einzelnheiten eingehend Dieſes nachzuweiſen; aber eben ſo wenig darf ich verſäumen, daran zu erinnern, daß eines der wichtigſten Principien der quantitativen Analyſe in jener früheren Zeit bereits erkannt war und von ihr an die ſpätere mitgetheilt worden iſt: daß nämlich (was wiederum Bergman geltend gemacht und angewendet hat) eine Subſtanz behufs der Beſtimmung ihres Gewichtes nicht im reinen Zuſtand iſolirt zu werden braucht, ſondern zweckmäßig in Form einer geeigneten Verbindung von bekannter Zuſammenſetzung abgeſchieden und gewogen werden kann.

Auch für die Gasanalyſe waren bereits, unabhängig von Lavoiſier, die Grundlagen gewonnen: in der Unterſcheidung verſchiedener Gaſe nach ihren Eigenſchaften und ihrem Verhalten zu anderen Körpern, in der Beſtimmung des Volumverhältniſſes mehrerer Gaſe in Miſchungen derſelben durch die Anwendung von Abſorptionsmitteln für einzelne Beſtandtheile ſolcher Miſchungen und durch die Benutzung anderer Hülfsmittel, wie ſie (z. B. das Salpetergas) namentlich für die Eudiometrie (die Ermittelung des Sauerſtoffgehaltes in Luft) verſucht waren.

Was die Verwandtſchaftslehre betrifft, hatte auch die jetzt unſerer Betrachtung unterliegende Zeit alles Das an Kenntniß erworben, über was die mit Lavoiſier beginnende neue Aera zunächſt diſponirte. Wohl hatten ſich noch bei Einigen Erinnerungen an frühere Irrlehren erhalten, namentlich an die, daß die Verbindbarkeit zweier Körper auf einen gemeinſamen Gehalt derſelben an dem nämlichen Beſtandtheile hinweiſe, oder mit anderen Worten, daß die Verbindbarkeit der Körper auf einer Affinität oder Verwandtſchaft derſelben im eigentlichen Sinne des Wortes beruhe. Aber der Begriff der chemiſchen Anziehung ſtand für die Meiſten richtiger erfaßt bereits da. Ich verfolge nicht in der Betrachtung der Ausſprüche einzelner Chemiker, wie die Vorſtellungen darüber ſich allmälig ausgebildet haben, auf was die Bildung gleichartiger Körper aus ungleichartigen Subſtanzen, das Verdrängen eines Beſtandtheils einer Verbindung durch eine mit dem anderen Beſtandtheile ſich vereinigende Subſtanz beruhe: wie Einige ſchon im ſiebenzehnten Jahrhundert ſich dahin geäußert haben, daß zwiſchen den der Vereinigung fähigen Subſtanzen eine Art von Zuneigung, und zwar in ungleich hohem Grade zwiſchen verſchiedenen Subſtanzen, vorhanden und die Urſache dieſer Fähigkeit ſei; wie Andere eine ſolche Anſicht, als lebloſen Subſtanzen eine Befähigung zu bewußter und auswählender Einwirkung auf andere beilegend, verworfen und die Bildung der Verbindungen und die Zerſetzung derſelben durch ſ. g. Wahlverwandtſchaft als weſentlich darauf beruhend betrachtet haben, daß zwiſchen den kleinſten Theilchen verſchiedener Subſtanzen, auf Grund der Form dieſer kleinſten Theilchen, eine enge, und zwiſchen je anderen Subſtanzen in ungleichem Grad enge, Aneinanderlagerung ſtatthaben und entſprechende Anhaftung eintreten könne; wie wiederum Andere, von jeder Angabe der Urſache der Bildung und Zerſetzung von Verbindungen abſehend ſich darauf beſchränkten, dem thatſächlich Feſtgeſtellten Ausdruck zu geben. Was in letzterer Beziehung allmälig erkannt wurde: die Erſetzung je einer unter verſchiedenen Subſtanzen in der Verbindung mit einem gewiſſen Stoffe durch eine andere;

was die Anordnung ſolcher Subſtanzen in Beziehung auf ihre Vereinigung mit einem gewiſſen Stoff in Reihen vorbereitete, wie ſolche namentlich durch St. F. Geoffroy 1718 in Deſſen Tables des rapports für verſchiedene Stoffe aufgeſtellt wurden, — auch darüber kann ich hier nicht unter ſpecieller Hervorhebung der einzelnen Stufen vorſchreitender Erkenntniß berichten. Was an Einſicht über die Verwandtſchaftskraft, über Verwandtſchaftsvorgänge bis zu dem Sturze der Phlogiſtontheorie erlangt war und den letzten Anhängern dieſer Theorie, namentlich Bergman, als ein gut abgeſchloſſener Theil des chemiſchen Wiſſens klar vorlag, mag in dem Folgenden kurz zuſammengefaßt werden.

Als chemiſche Verwandtſchaft oder Attraction wurde damals bereits die zwiſchen zwei Körpern gegenſeitig wirkende Kraft bezeichnet, welche die Bildung eines dritten: einer die beiden erſteren in ſich enthaltenden Verbindung veranlaßt. In welchen Beziehungen dieſe Kraft zu der allgemein zwiſchen Körpern ſich äußernden Anziehungskraft ſtehe: ob ſie nur eine beſondere Wirkungsweiſe der letzteren ſei oder nicht, in wiefern erſteren Falles die verſchiedene Form u. A. der kleinſten Theilchen der Körper einen Einfluß auf die Wirkungsweiſe dieſer Kraft ausüben könne, war bereits in Betracht gezogen, aber ohne zu beſtimmteren Reſultaten und verbreiteter angenommenen Anſichten geführt zu haben. Wohl aber findet man ſchon damals bei allen Chemikern, welche überhaupt auf derartige Fragen eingingen, die Anſicht, daß die Körper aus kleinſten Theilchen beſtehen, welche bei verſchiedenen Körpern ungleichartig ſeien, und daß chemiſche Verbindung auf der Aneinanderfügung ungleichartiger Theilchen durch die chemiſche Anziehung oder Verwandtſchaft beruhe; die Ungleichartigkeit der kleinſten Theilchen verſchiedener Körper betrachtete man als begründet in der Anhäufung derſelben Urmaterie zu Theilchen von ungleicher Schwere (welche Hypotheſe ſchon lange vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie bedeutende Vertreter gefunden hatte), oder in dem Beſtehen dieſer Theilchen aus verſchiedenen Arten einfachſter Materie, oder na-

mentlich in der ungleichen Zusammensetzung dieser Theilchen aus verschiedenen (häufig hypothetischen) Arten einfachster Materie oder verschiedenen selbst schon zusammengesetzten Substanzen, oder endlich auch in dem Zusammengesetztsein dieser Theilchen aus denselben einfacheren Substanzen aber nach ungleichem Verhältniß.

Nach der schon in jener Zeit geltenden Ansicht wirkt die chemische Anziehungs- oder Verwandtschaftskraft zwischen verschiedenen Paaren von Körpern mit ungleicher Stärke, und beruht hierauf, daß eine Verbindung in der Art zersetzt werden kann, daß ein Bestandtheil derselben den anderen losläßt, um mit einer dritten, der zersetzenden Substanz eine neue Verbindung einzugehen. — Auf die ungleiche Stärke der Verwandtschaft wurde daraus geschlossen, in welcher Ordnung von Substanzen ähnlicher Art, z. B. verschiedenen Basen, eine die andere, diese wieder die dritte u. s. f. aus der Verbindung mit derselben andersartigen Substanz, einer Säure z. B., abscheidet. Für jede der damals bekannten Säuren war in dieser Art ermittelt, in welcher Reihenfolge die Verwandtschaftsgrößen verschiedener Substanzen abnehmen; für jede der damals bekannten Basen gleichfalls, aber auch noch für eine ganze Anzahl anderer Körper: die verschiedenen Metalle, Schwefel u. a. — Wahrgenommen hatte man, daß die Reihenfolge dieser Verwandtschaftsgrößen, bemessen nach Zersetzungserscheinungen, für die nämlichen Körper nicht unter allen Umständen dieselbe ist und namentlich je nach der Einwirkungstemperatur sich ändern kann; zweifache Verwandtschaftstabellen wurden deshalb, wie Dies Baumé 1773 vorgeschlagen hatte, durch Bergman von 1775 an für die verschiedenen Körper aufgestellt: angebend, wie die Größen der Verwandtschaften anderer Substanzen zu jedem der ersteren bei Reactionen auf nassem Wege und wie bei Reactionen auf trocknem Wege sich folgen. — Ohne erheblichen Einfluß auf die Lehre von der Verwandtschaft auszuüben, war auch bereits in Betracht gezogen, ob für gewisse Classen von Körpern: die Basen gegenüber den Säuren und umgekehrt, sich auf die Ver-

wandtſchaftsgrößen aus den Gewichtsmengen ſchließen laſſe, nach welchen die Vereinigung von Gliedern der einen mit Gliedern der anderen Claſſe zu neutralen Salzen ſtatt hat.

Die als Zerſetzungen auf Grund einfacher Wahlverwandtſchaft bezeichneten Vorgänge waren damals bereits gerade ſo aufgefaßt, wie Dies ſpäter auch gewöhnlich geſchehen iſt. Aber auch mit den auf doppelter Wahlverwandtſchaft beruhenden Zerſetzungen war man gut bekannt und betrachtete dieſe Vorgänge gleichfalls in derſelben Weiſe, wie die ſpäteren Chemiker es meiſt gethan. Ganz ſo, wie Dies noch in neuerer Zeit geſchehen — nur unter Anwendung der früher gebräuchlichen und jetzt allerdings nicht mehr geläufigen chemiſchen Zeichen — hat ſchon Bergman für beiderlei Arten von Zerſetzungen die Vorgänge ſchematiſch dargeſtellt: welche Körper zur Einwirkung kommen und welche bei derſelben reſultiren. Und als auf reciproker Verwandtſchaft beruhend findet man bereits damals (ſo bei Macquer 1778) ſolche Verwandtſchaftserſcheinungen unterſchieden, welche wir jetzt noch unter derſelben Bezeichnung verſtehen.

So weit war die Verwandtſchaftslehre bereits vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie durch Lavoiſier ausgebildet.

Wie beträchtlich der Reichthum an Kenntniſſen war, welchen die Chemiker in jener Zeit bereits erworben hatten, geht aus dem Vorſtehenden hervor. Empiriſche Kenntniſſe waren es allerdings meiſtens, über welche hier berichtet wurde; aber es fehlte doch auch die Erhebung zu allgemeineren Geſichtspunkten und zwar ſelbſt zu ſolchen nicht, die zu umfaſſenderen und wichtigen Anſichten kommen ließen. Auch an irrige Meinungen, welche bezüglich hier ſchon betrachteter Gegenſtände damals noch galten, war manchmal zu erinnern; in ungleich höherem Grade jedoch wird Dies in dem Folgenden der Fall ſein, wo ich darzulegen habe, welche Anſichten man damals über die von der Chemie als entfernteſte anzuerkennenden Beſtandtheile der Körper für begründet hielt. Zugleich mit dieſem Gegenſtand habe ich einiges

Andere, ſich paßlich an ihn Anſchließende, hier zu beſprechen, und da noch mehrfach erſehen zu laſſen, wie man auch ſchon damals Richtiges wußte und dachte; aber bezüglich der Elementarzuſammenſetzung der Körper und überhaupt der entfernteren Beſtandtheile derſelben waren noch irrige Vorſtellungen die herrſchenden. Und ſehr erſchwert wird jetzt die Berichterſtattung; kaum möglich iſt es oft, den Sinn verbreiteter Lehren kurz und genau anzugeben, denn was in ihnen damals als Tiefe galt, erſcheint uns jetzt als Unklarheit, verhindernd daß man bis auf den Grund ſehe.

Mehr als zweitauſend Jahre waren vergangen, ſeit Ariſtoteles ſeine Lehre von der Urſache der Verſchiedenheit der Körper und von den vier Elementen aufgeſtellt hatte. In wechſelndem Grade des Verſtändniſſes und der Anerkennung war dieſe Lehre geblieben; in die Chemie hatte ſie, verwebt mit der Aufſtellung chemiſcher Grundbeſtandtheile der Körper, mindeſtens von dem achten Jahrhundert an Eingang gefunden, aber gegen die ausſchließlichere Berückſichtigung jener Grundbeſtandtheile war ſie mehr und mehr zurückgetreten; bekämpft war ſie hier ſchon in dem ſiebenzehnten Jahrhundert von van Helmont, von Boyle und von Anderen, ſo daß wir kaum erwarten dürften, ſie in dem achtzehnten Jahrhundert noch als erheblich uns in Betracht kommend vorzufinden. In der That: von den ſtrengen Anhängern des Stahl'ſchen Syſtemes um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts wird die Ariſtoteliſche Lehre als eine den Chemikern nicht genügende hingeſtellt, ſondern als etwas zuerſt von Becher richtig Eingeſehenes, daß als wahre Elemente Waſſer und Erde exiſtiren und zwar von der letzteren die drei S. 42 f. beſprochenen Arten*). Aber ſofort erhielt dann,

*) So z. B. in Juncker's Conspectus chemiae, I. Theil, S. 82 der deutſchen Bearbeitung (1749): „Höchſt bemerckenswürdig iſt die Beſtimmung und der Unterſcheid der Principiorum, den Becher zuerſt aus der Uebung in chemiſchen Arbeiten und durch geſundes Nachdencken eingeſehen, und ſo ferne, als ſolche die allgemeinen materiellen Elemente aller

und zwar nicht im Widerſpruche zu dem von Becher und Stahl Erkannten ſondern zur Vervollſtändigung deſſelben, die Wiedereinführung der Ariſtoteliſchen Lehre die Zuſtimmung Vieler. Fragt man in der Zeit, welche dem Aufkommen des Lavoiſier'ſchen Syſtemes vorausging, die bedeutendſten Repräſentanten des damaligen chemiſchen Wiſſens nach den Elementen der Körper, ſo erhält man die Antwort, daß Erde, Waſſer, Luft und Feuer noch immer als Elemente anzuerkennen ſeien*),

Dinge ſind, ans Licht gebracht hat: 1) das Waſſer oder das feuchte flüſſige Grundweſen — —; 2) die Erde oder ein trocknes dichtes Grundweſen; dieſes unterſcheidet ſich wieder in drey beſondere Arten, denn da iſt: a) die erſte Grunderde, die ſich vornemlich als glasartig äußert ——, b) die zweyte iſt die feuerfähige Erde — —, c) die dritte die mercurialiſche, metallmachende — —". Daſelbſt S. 116 f. findet man angegeben, weßhalb die Ariſtoteliſche Lehre nicht genüge; vorgeworfen wird ihr namentlich, daß ſie die Natur des Feuers nicht recht erkläre und daß ſie unter die Zahl der Elemente auch die Luft aufgenommen habe, von welcher gar nicht feſtſtehe, ob ſie überhaupt als Beſtandtheil in eigentliche chemiſche Verbindungen eingehen könne.

*) Dieſer Anſicht war namentlich Macquer, und charakteriſtiſch für die damalige Zeit ſind ſeine Darlegungen hierüber ſammt ſeiner Verwunderung, daß dieſes Reſultat der erſt ſo ſpät entwickelten wiſſenſchaftlichen Chemie mit der ſo viel früher aufgeſtellten Lehre des Stagiriten ganz übereinſtimme. In ſeinen Elémens de chymie théorique (1753; p. 2) beſpricht Macquer, daß man die Zerlegung der Körper nur bis zu einer gewiſſen Grenze treiben könne, über welche hinaus alle Bemühungen fruchtlos ſeien. Welche Hülfsmittel der Zerlegung man auch anwende: ſtets komme man zu gewiſſen Subſtanzen, welche nicht weiter in der Art veränderlich ſeien, daß ſie zerlegt werden könnten; ſie geben für die Zerlegungskunſt die Schranken ab, über welche dieſe nicht hinaus kommen kann. Dieſe Subſtanzen müſſe man als Principien oder Elemente bezeichnen; mindeſtens erſcheinen ſie uns als ſolche. Solche ſeien hauptſächlich die Erde und das Waſſer, die Luft und das Feuer. Mögen auch dieſe Subſtanzen nicht wirklich die Primordialtheile der Materie und die einfachſten Elemente ſein: uns, meint Macquer, ſind ſie unzerlegbare, und er glaubt, daß es vernünftiger ſei, Dies anzuerkennen und dieſe Subſtanzen als wirklich einfache und homogene Körper, als Grundbeſtandtheile (principes) der anderen Körper zu betrachten, als in uncontrolirbare Speculationen darüber einzugehen, aus welchen noch einfacheren Stoffen die genannten Subſtanzen beſtehen mögen. Dieſe Grundbeſtandtheile ſeien in den verſchiedenen Körpern in ungleicher Menge enthalten, einzelne der

oder doch mindeſtens, daß die Meiſten an dieſe Elemente glauben*). Dabei war im Princip ganz richtig erkannt, was

erſteren in einigen Körpern gar nicht; ſo ſeien Luft und Waſſer aus der Zuſammenſetzung der Metalle gänzlich ausgeſchloſſen. Noch ſpäter, in der Ausgabe ſeines Dictionnaire de chimie von 1778 (T. I, p. 376), ſagt Macquer: On donne en chimie le nom *d'élémens* aux corps qui sont d'une telle simplicité, que tous les efforts de l'art sont insuffisans pour les décomposer, et même pour leur causer aucune espèce d'altération; et qui, d'une autre part, entrent comme principes ou parties constituantes dans la combinaison des autres corps, qu'on nomme pour cette raison *corps composés*. Les corps auxquels on a reconnu cette simplicité, sont le *feu*, l'*air*, l'*eau* et la *terre* la plus pure; parce qu'en effet les analyses les plus complètes et les plus exactes qu'on ait pu faire jusqu'à présent, n'ont jamais produit autre chose en dernier ressort, que les unes ou les autres de ces quatre substances, ou toutes les quatre, suivant la nature des corps qui ont été decomposés. Il est très-possible que ces substances, quoique reputées simples, ne le soient pas, qu'elles soient même très-composées, qu'elles résultent de l'union de plusieurs autres substances plus simples, ou qu'elles soient transmuables de l'une en l'autre, comme le pense M. le comte de Buffon. Mais comme l'expérience n'apprend absolument rien sur cela, on peut sans aucun inconvénient, on doit même regarder en chimie le *feu*, l'*air*, l'*eau*, et la *terre*, comme de corps simples; parce qu'en effet ils agissent comme tels dans toutes les opérations de cet art. Les chimistes appellent aussi les élémens *Principes primitifs*. Und in demſelben Werke dann noch (T. II, p. 295): On doit regarder comme démontré présentement, et d'après les travaux de Becher et de Stahl, que l'eau, la terre et le feu entrent véritablement comme principes dans la composition des corps. Les expériences de plusieurs physiciens et chimistes, et sur-tout celles de Boyle et de Hales, de MM. Black, Priestley, et de tous les chimistes modernes qui ont travaillé sur les gaz, nous ont fait connoitre depuis, qu'il y a beaucoup de corps dans la composition desquels l'air entre aussi comme principe, et même en très-grande quantité: ainsi, si l'on joint ce quatrième principe aux trois autres dont nous venons de parler, on reconnoitra, sans doute avec étonnement, que nous admettons à présent comme principes de tous les composés les quatre élémens, le feu, l'air, l'eau et la terre, qu'Aristote avoit indiqués comme tels, bien long-temps avant qu'on eût les connoissances de chimie nécessaires pour constater une pareille vérité.

*) So ſagt Venel in dem Artikel Principes in Diderot und d'Alemberts Encyclopädie bald nach 1750, nach der Angabe, daß die

unter einem chemiſchen Elemente zu verſtehen ſei: eine durch chemiſche Hülfsmittel nicht weiter zerlegbare Subſtanz; und bei dieſer letzten Anerkennung der Ariſtoteliſchen Elemente als der chemiſchen glaubte man wirklich ſich mit Dem, was die experimentale Forſchung lehre, in Uebereinſtimmung zu befinden. — Aber faſt ſelbſtverſtändlich iſt es, daß man unter den Benennungen für dieſe Elemente ſich weſentlich Anderes dachte, als es der griechiſche Philoſoph gethan hatte; die Bedeutung dieſer Benennungen war Allem angepaßt, was die ſpäteren chemiſchen Forſchungen ergeben zu haben ſchienen.

Unter Erde hatten Becher und Stahl, und die zunächſt ihnen folgenden Chemiker Alles verſtanden, was der Annahme des ſtarren Zuſtandes, oder des Eingehens in eine ſtarre Verbindung als Beſtandtheil derſelben fähig iſt. So vag wie dieſe Behauptung klingt: ich wüßte nicht anders die Mannichfaltigkeit der Bedeutungen, in welchen man von jenen Zeiten an bis etwas nach der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts den Kunſtausdruck „Erde" gebraucht findet, zuſammen zu faſſen; erhielt ſich doch von Becher und Stahl her bei den Chemikern lange die Anſicht, das Phlogiſton ſei, als fähig in ſtarre Verbindungen einzugehen, ſelbſt erdiger Art, und meinte doch noch Bergman,

Grundprincipien oder Elemente einfachſte, unzerſtörbare, in ihren Verbindungen fortdauernde Körper ſeien: Die neueren Chemiker haben die vier Ariſtoteliſchen Elemente als ſolche Principien anerkannt: das Feuer als Phlogiſton, die Luft, das Waſſer und die Erde. Aber dieſe Aufzählung ſei unvollſtändig und unrichtig, ſo fern es verſchiedene Erden gebe. Wahrſcheinlich ſei die eigentlich elementare Erde eine der vier bekannten: verglasbare, thonige, kalkige und gypſige, und die anderen ſeien Zuſammenſetzungen der erſteren; nur wiſſe man noch nicht, welche von den vier Erden die einfache ſei, und vielleicht ſei auch gar keine derſelben die eigentliche Elementarerde. — So ſagt Scheele in ſeiner 1777 veröffentlichten Abhandlung von der Luft und dem Feuer, S. 1 f. nach der Klage, über die Zahl der Grundſtoffe ſeien die Chemiker nicht einig, und dieſe Frage zu beantworten ſei eine der ſchwierigſten Aufgaben, welche zu löſen von Einigen als hoffnungslos betrachtet werde: „Andere glauben, daß die Erde und das Phlogiſton diejenigen [Elemente] ſind, aus welchen die ganze körperliche Natur ihren Urſprung genommen hat. Die Meiſten ſcheinen den peripatetiſchen Elementen gänzlich zugethan".

das Waſſer ſcheine eine durch Wärme verflüſſigte Erde zu ſein. Aber den meiſten Chemikern galt dann als charakteriſtiſch für das als Erde zu Bezeichnende die Feuerbeſtändigkeit; unter die Benennung „Erde“ kam der Begriff, welchen, als den eines ſupponirten chemiſchen Grundbeſtandtheiles, Baſilius Valentinus und Paracelſus unter der Bezeichnung „Salz“ angedeutet hatten. Die „Erde“, ſo lehrte noch Macquer, ſei für und widerſtehe, wenn rein, dem heftigſten Feuer; als weſentlich aus Erde beſtehend habe man zu betrachten, was von einem Körper bei ſtärkſter Einwirkung des Feuers übrig bleibt; und er hielt immer daran feſt, die verſchiedenen Erden, welche ſchon zu ſeiner Zeit als beſondere bekannt waren, ſeien wohl nur in Folge von Beimiſchungen anderer Subſtanzen in ihren Eigenſchaften variirende Abänderungen Einer Elementarerde, welche am Reinſten in der verglasbaren (Kieſel-) Erde gegeben ſei. Bergman dagegen geſtand es zwar zu, daß vielleicht alle Erden einen gemeinſchaftlichen Urſprung und einen einzigen Urſtoff haben dürften, rieth aber doch ſehr vorſichtig an, alle diejenigen Erden einſtweilen als urſprüngliche anzuſehen, deren Grundmiſchung noch nicht durch Verſuche wirklich ermittelt ſei. Und factiſch ſind die als beſondere erkannten Erden (vgl. S. 97) in der vor Lavoiſier vorhergehenden Zeit, auch bei dem Zugeſtändniß einer möglichen näheren Beziehung derſelben unter einander, als grundverſchiedene betrachtet und beſprochen worden.

Das Waſſer galt noch als ein Element; daran, daß daſſelbe nicht weiter zerlegt werden könne, zweifelte während der Zeit, auf welche wir hier zurückblicken, Niemand. Allerdings iſt von Anhängern der Phlogiſtontheorie zuerſt das Thatſächliche entdeckt worden, aus dem die Zuſammengeſetztheit des Waſſers hervorging, und zuerſt ausgeſprochen worden, daß das Waſſer ein zuſammengeſetzter Körper ſei; aber faſt ſchon jenſeits der Grenze, bis zu welcher die unabhängig von Lavoiſier erworbenen chemiſchen Kenntniſſe hier zu betrachten ſind, fällt, was in dieſer Beziehung entdeckt und ausgeſprochen wurde, und ich ſtehe deßhalb davon ab, über es als bereits jener Zeit zugehörig

zu berichten. — Die von der zweiten Hälfte des ſiebenzehnten Jahrhunderts an oft ausgeſprochene Ausſicht, daß das Waſſer ſich, namentlich durch längeres Erhitzen und durch wiederholtes Deſtilliren (in Glasgefäßen), zu Erde umwandeln laſſe, war bald nach 1770 (Lavoiſier ſelbſt trug mit einer ſeiner Erſtlingsarbeiten zu dieſer Zeit, vor jeder Anzweiflung der Phlogiſtontheorie, weſentlich dazu bei) als widerlegt anzuſehen, mindeſtens von den bedeutendſten Chemikern als irrig betrachtet.

Aber für die Luft wurde mit größerer Beſtimmtheit ſchon vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie erkannt, daß ſie nicht, in dem Sinne wie man es ſo lange angenommen hatte, ein Element ſei.

Vor Allem war bald nach der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts Das nachgewieſen worden, daß es ganz verſchiedene luftförmige Körper giebt, und nicht etwa nur Eine Luft, deren Eigenſchaften durch Beimiſchungen abgeändert ſein können. Was van Helmont verfrüht über die Exiſtenz verſchiedener Gaſe neben der atmoſphäriſchen Luft behauptet hatte, war durch die Arbeiten von Black, von Cavendiſh, von Prieſtley außer Zweifel geſtellt; auch für den Letzteren war, wie er ſelbſt es ausſprach, „Luft" nur noch eine Form, d. i. ein Aggregatzuſtand, und nicht Eine Subſtanz. Ich brauche hier keine beſondere Zuſammenſtellung der eigenthümlichen Luftarten zu geben, mit welchen die Chemie bis gegen das Ende der Herrſchaft der Phlogiſtontheorie hin bekannt wurde; für die Beſprechung der letzten Repräſentanten der Chemie in jener Zeit, S. 59 bis 82, war die Berichterſtattung gerade darüber ein Hauptſächliches, wie durch dieſe Forſcher ſolche Luftarten, und welche, erkannt, wie die Eigenſchaften derſelben ermittelt, die Reſultate der Einwirkung auf andere Subſtanzen unterſucht wurden. Einzelne — ſo z. B. Macquer — glaubten allerdings noch daran feſthalten zu ſollen, es ſei theoretiſch wahrſcheinlich, daß es Eine Elementarluft gebe, von welcher die mannichfaltigen Luftarten, die man als beſondere unterſchieden hatte, nur Abänderungen ſeien — ganz Dem entſprechend, was

vorhin (S. 113) über den Glauben an eine Elementarerde, und daß die verſchiedenen eigenthümlichen Erden nur Abänderungen derſelben ſeien, erinnert wurde —, aber wiederum ohne daß Dies gehindert hätte, gewiſſe Luftarten als grundverſchiedene zu betrachten und zu beſprechen. Auch die in früherer Zeit öfter ausgeſprochene, namentlich bei Stahl ſich findende Anſicht war damals zurückgetreten: daß Waſſer in die Zuſammenſetzung der verſchiedenen, insbeſondere der künſtlich darzuſtellenden Luftarten eingehe, dieſe gleichſam nur durch Beimiſchungen zu permanenten Luftarten abgeänderter Waſſerdampf ſeien; ſpäter erſt: als die künſtliche Hervorbringung von Waſſer Gegenſtand des Streites zwiſchen den Vertheidigern der Phlogiſtontheorie und den Anhängern des Lavoiſier'ſchen Syſtemes war, ſuchten Einige der erſteren dieſe Anſicht wieder zur Geltung zu bringen. — Als unter ſich und von der gemeinen Luft verſchiedene Luftarten waren, neben vielen anderen, namentlich die fixe Luft und die brennbare Luft anerkannt, und für die verſchiedenen Luftarten auch, daß ſie — der Lehre Stahl's und der zunächſt ihm Folgenden entgegen, welche der Luft ſchlechthin die Fähigkeit abgeſprochen hatten, als Beſtandtheil in eigentliche chemiſche Verbindungen einzugehen — ſich mit anderen Subſtanzen chemiſch vereinigen können; die fixe Luft wurde als ein Beſtandtheil der milden Alkalien betrachtet, die brennbare Luft als ein Beſtandtheil der Metalle, aus welchen ſie durch Löſen derſelben in gewiſſen Säuren frei gemacht werden können. — Für einzelne Luftarten, die aus verſchiedenen Säuren zu entwickeln z. B., glaubten Einige noch an einen wahrſcheinlichen Zuſammenhang entſprechender Art, wie er ihnen als für die Subſtanzen ſelbſt annehmbar erſchien, aus denen die Luftarten entwickelt werden können; deutlicher wird Dies werden, wenn ich weiter unten darüber ſpreche, welche Beziehungen zwiſchen den verſchiedenen Säuren damals noch Einige vermutheten. — Daß bei der Anerkennung verſchiedener eigenthümlicher Luftarten in jener Zeit noch einzelne, in gewiſſer Hinſicht ähnliches Verhalten zeigende mit Unrecht zuſammengeworfen wurden, kann kaum wundern; namentlich

machte man damals faſt durchgängig noch keine Unterſcheidung zwiſchen der in eben erinnerter Weiſe (durch Löſen von Metallen in Säuren) darzuſtellenden brennbaren Luft und mehreren anderen brennbaren Gaſen, deren Entwickelung unter gewiſſen Umſtänden beobachtet war.

Von beſonderer Wichtigkeit iſt, was bezüglich der atmoſphäriſchen Luft erkannt war. Vorausgeſehen waren ſchon in der zweiten Hälfte des ſiebenzehnten Jahrhunderts Reſultate, welche erſt hundert Jahre ſpäter eigentliche Begründung und dann dauernde Anerkennung erhalten ſollten. Was damals engliſche Forſcher: Hooke 1665, namentlich Mayow 1669, dann auch Willis 1671 behauptet hatten: in der Luft ſei ein, auch in die Zuſammenſetzung des Salpeters eingehender Beſtandtheil als activer enthalten, auf deſſen Einwirkung auf brennbare Subſtanzen die Verbrennung der letzteren, auf deſſen Verzehrung bei der Verbrennung auch die Verminderung eines mit Waſſer abgeſperrten Volumes Luft bei dieſem Vorgange beruhe; welcher in ähnlicher Weiſe das Athmen unterhalte und dabei in animaliſchen Organismen Wärme ſich erzeugen laſſe; welcher (nach Mayow) nicht nur in die Zuſammenſetzung der Salpeterſäure ſondern auch in die der Vitriolſäure eingehe, bei der Umwandlung von Eiſenkies zu Eiſenvitriol dem erſteren zutrete, überhaupt ein Beſtandtheil der Säuren ſei, wenn er gleich nicht ſelbſt die Natur einer Säure habe, und ſich mit den Metallen bei der Verkalkung derſelben vereinige und die hierbei ſtattfindende Gewichtsvermehrung verurſache, — alles Dieſes, was in Erkenntniß und Deutung von Thatſächlichem, ja ſelbſt im Gebrauche der Benennungen für den wirkſameren Beſtandtheil der Atmoſphäre*) einer erſt lange nachher kommenden Zeit vorausgriff, erſcheint bald wie

*) Dieſer wurde von Mayow als der Spiritus igneo-aëreus, gewöhnlicher indeſſen mit Rückſicht darauf, daß er in dem Salpeter enthalten ſei, als Spiritus nitro-aëreus bezeichnet. Aber an die ſpäter für den Sauerſtoff gebrauchten Benennungen: Lebensluft, Feuerluft, erinnert ganz, wie dieſer Beſtandtheil der Luft ſich bereits bei Mayow als der Spiritus vitalis, igneus bezeichnet findet

fast ganz vergessen. Aber vom Jahre 1772 an wurde die Untersuchung der Luft neu in Angriff genommen: Rutherford lehrte da den zur Unterhaltung des Athmens und der Verbrennung nicht tauglichen Bestandtheil der Atmosphäre als eine besondere Luftart kennen, Priestley (vgl. S. 63) 1774, Scheele (vgl. S. 78) bald nachher den anderen, die Verbrennung und das Athmen unterhaltenden Bestandtheil für sich darstellen; die Ansicht, daß diese beiden Luftarten sich nur durch ein Mehr oder Weniger: Sättigung mit Phlogiston oder Freisein von Beladung mit demselben, unterscheiden, trat bald zurück gegen die, weitere Vermuthungen über die Constitution dieser Körper und der gleichfalls in der Atmosphäre nachgewiesenen fixen Luft nicht ausschließende, daß die gemeine Luft ein Gemische mehrerer besonderer Luftarten sei. Ganz auf die Arbeiten gestützt, welche noch der Periode der Phlogistontheorie angehören und von Anhängern der letzteren ausgeführt wurden, konnte Bergman 1777 davon als von etwas sicher Festgestelltem sprechen, daß die atmosphärische Luft kein einfacher Körper sei, sondern zum größeren Theile aus s. g. schädlicher oder mephitischer, zum kleineren Theile aus s. g. reiner, zum kleinsten Theile aus s. g. fixer Luft oder Luftsäure bestehe.

War bei den Erweiterungen der chemischen Kenntnisse länger zu verweilen, welche die „Luft" betreffen, so wird dies auch bezüglich der Ansichten der Fall sein, welche man über das Feuer hegte. Hatte doch die Chemie es seit längerer Zeit als ihre Hauptaufgabe angesehen, die Einwirkung des Feuers auf die verschiedenen Körper richtig zu deuten, zu erklären, auf was die Fähigkeit gewisser Substanzen beruhe, an der Luft erhitzt Feuer zum Vorschein kommen zu lassen, und die Vorgänge zu erkennen, welche den eigentlichen Verbrennungen analoge sind.

Von den Ansichten, welche hierüber zu der jetzt von uns zu betrachtenden Zeit herrschende oder doch besonders beachtete waren, ist sehr schwer innerhalb des kleinen Rahmens, welcher hier dafür beansprucht werden darf, ein Bild zu entwerfen, und für nur wenige, ganz besonders wichtige Punkte ist eine etwas

eingehendere Behandlung zuläſſig. Dieſe Punkte ſind die Vorſtellungen über das Phlogiſton, über das Weſen der Wärme und über die Natur des Feuers.

In der Schilderung der allmäligen Entwickelung unſerer Wiſſenſchaft durch Beſprechung der wichtigſten Repräſentanten derſelben wurde namentlich auch angegeben, wie ein Princip der Veränderlichkeit der Körper durch Feuer in weit entfernter Zeit bereits unter der Bezeichnung des ſchwefeligen angenommen worden war und wie die frühere gröbere Vorſtellung von dieſem Grundbeſtandtheil der Körper zu der Auffaſſung des Phlogiſtons gleichſam verfeinert wurde. Ich habe (S. 45 ff.) berichtet, was Stahl bezüglich des Phlogiſtons behauptete und experimental beweiſen zu können glaubte: daß ein und derſelbe Stoff in den verbrennlichen organiſchen und mineraliſchen Subſtanzen, namentlich auch in den Metallen, enthalten ſei; welche Meinungen bezüglich dieſes Stoffes, des Phlogiſtons, in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die da noch an ſeine Exiſtenz glaubenden Chemiker hatten, iſt hier darzulegen.

Daß etwas als Phlogiſton Benanntes in allen eben genannten Subſtanzen exiſtire, daß dieſer Grundbeſtandtheil derſelben bei Verbrennungs- oder Verkalkungsvorgängen austrete, wurde nicht bezweifelt. Ebenſowenig, daß was mit dem Phlogiſton zu den verſchiedenen Körpern vereinigt ſei, erkannt werden könne aus der Feſtſtellung, was nach dem Weggehen des Phlogiſtons bei ſolchen Vorgängen ſonſt noch zum Vorſcheine komme: alſo z. B., daß neben Phlogiſton in den Metallen die ſ. g. Metallkalke, im Schwefel Vitriolſäure, im Phosphor Phosphorſäure, im Weingeiſt, in Oelen u. A. Waſſer und fixe Luft enthalten ſeien. Von der Exiſtenz des Phlogiſtons war man ſo feſt überzeugt, daß man ſelbſt in genauerer Weiſe angeben zu können glaubte, wie groß der Gehalt an ihm in verſchiedenen Subſtanzen ſei. Bei den erſten Begründern der Phlogiſtontheorie findet man mehr hervorgehoben, wie wenig das brennbare Princip in den es enthaltenden Körpern dem Gewichte nach

betrage, als daß eine genauere quantitative Ermittelung desſelben verſucht worden wäre; noch um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts wird, z. B. von Pott, ausdrücklich darauf aufmerkſam gemacht, daß ganz reines Phlogiſton kein Gewicht habe, das Zutreten desſelben zu anderen Körpern das Gewicht derſelben nicht vergrößere, im Gegentheil es öfters vermindert erſcheinen laſſe (namentlich auch daran findet man erinnert, daß der Phosphor bei Entziehung des in ihm enthaltenen Phlogiſtons an Gewicht zunehme), und die ziemlich weit zurück verfolgbare Anſicht, daß dem Phlogiſton negative Schwere zukomme, ſeine Vereinigung mit einer anderen Subſtanz das von der letzteren gezeigte Gewicht kleiner werden laſſe, hat zu jener Zeit wie in den folgenden Jahrzehnten auch ihre Vertreter. Aber überwiegend macht ſich doch die Anſicht geltend, daß, wie jeder Beſtandtheil einer Verbindung, auch das Phlogiſton mit einem angebbaren Gewicht in den Subſtanzen, in deren Zuſammenſetzung es eingehe, enthalten ſein müſſe, und ſehr Bedeutende unter den letzten Anhängern der Phlogiſtontheorie glaubten in dieſer Richtung zuverläſſige Reſultate erzielt zu haben. Ich darf mich hier nicht in die ſpeciellere Beſprechung einlaſſen, auf welche irrige Vorausſetzungen und unrichtige Beobachtungen hin Bergman den Phlogiſtongehalt der Holzkohlen zu 15 pC., den des Eiſens zu 2,5 pC., den anderer Metalle gleichfalls in ſehr beſtimmter Weiſe angeben zu können glaubte, oder wie Kirwan zu dem Reſultate kam, der Schwefel beſtehe aus 41 pC. Phlogiſton und 59 pC. Vitriolſäure; aber daß ſolche Angaben mit großer Zuverſicht gemacht wurden, bezeichnet in charakteriſtiſcher Weiſe den feſten Glauben, welchen man an die Exiſtenz des Phlogiſtons und an die Richtigkeit der Vorſtellungen bezüglich der Zuſammenſetzung der es vermeintlich enthaltenden Körper hatte. — Und als ein Körper, an deſſen Vorhandenſein nicht zu zweifeln ſei, hatte das Phlogiſton natürlich auch eine Verwandtſchaftstabelle conſtruirt erhalten, die ſogar manches auch ſpäter noch zu Brauchende — in umgekehrter Richtung geleſen die Reihe der Verwandtſchaften des Sauerſtoffs zu verſchiedenen Körpern — enthielt.

Einen Beweis für die Exiſtenz des Phlogiſtons in der Art zu fordern oder geben zu wollen, daß daſſelbe für ſich und ganz rein dargeſtellt und vorgezeigt werde, betrachteten die Anhänger der Stahl'ſchen Theorie immer noch als unnöthig. Wohl werden verſchiedene ſinnlich wahrnehmbare Dinge genannt, welche reines oder faſt reines Phlogiſton ſeien; aber die Bedeutenderen unter den letzten Anhängern jener Theorie ſind darüber keineswegs einig, welches Ding dies ſei, und jeder Einzelne war zu verſchiedenen Zeiten verſchiedener Anſicht. Prieſtley betrachtete die Holzkohle als entſchieden reicher an Phlogiſton, als Dies Andere, z. B. Bergman thaten; Jener meinte, reine Holzkohle ſei faſt vollſtändig umwandelbar in brennbare Luft, welche letztere er lange als Phlogiſton im freien Zuſtand anſah; in einer Zeit erſt, welche über die uns beſchäftigende hinausliegt, nahm er auch in der brennbaren Luft einen Gehalt an Waſſer an. Cavendiſh hatte zuerſt die bei der Löſung von Metallen in Säuren ſich entwickelnde brennbare Luft als reines Phlogiſton betrachtet und dieſe Anſicht wurde von Vielen getheilt, auch dann noch, als Cavendiſh ſelbſt wie auch einige Andere in dieſer Luftart nur eine Verbindung von Phlogiſton mit einer anderen Subſtanz ſehen zu dürfen glaubten: Cavendiſh ſie als aus Phlogiſton und Waſſer, Bergman ſie als aus Phlogiſton als dem einen und Wärme als dem anderen in ihr enthaltenen wägbaren Beſtandtheil zuſammengeſetzt anſah. Aber noch ganz andere Dinge wurden als das Phlogiſton den Sinnen wahrnehmbar machend angeſprochen: ſehr verbreitet war die Anſicht, daß das Phlogiſton an ſich nichts Anderes als das Elementarfeuer, der Wärmeſtoff ſei; Macquer hielt das Phlogiſton für identiſch mit dem Lichtſtoff; Prieſtley ſprach davon, die electriſche Materie könne mit dem Phlogiſton identiſch ſein. Und jede dieſer Anſichten fand Widerſpruch, ſofern gerade Das, was der Eine als Phlogiſton in der einfachſten Art der Erſcheinung deſſelben betrachtete, von einem Anderen als etwas Zuſammengeſetztes, Phlogiſton nur als einen Beſtandtheil Enthaltendes angeſehen wurde.

Hinſichtlich eines anderen wichtigen Punktes herrſchte größere Uebereinſtimmung. Dafür, daß das Phlogiſton aus den es enthaltenden Körpern weggehe, wurde Etwas, in oder an was es treten könne, als nothwendig betrachtet. Luft, Salpeter, Salpeterſäure, Braunſtein galten als vorzugsweiſe geeignet, das Phlogiſton aufzunehmen und es anderen Körpern zu entziehen; aber viele andere Subſtanzen wurden als gleichfalls mit dieſer Fähigkeit begabt betrachtet: alle, welche mit Phlogiſton Verbindung einzugehen im Stande ſeien. Uns kommt hier in Betracht, was man bezüglich der Wirkung der Luft in dieſer Beziehung zu wiſſen glaubte. Bei Einzelnen noch, aber kaum bei Einem der bedeutenderen Vertreter der Chemie findet man die von Stahl und ſeinen nächſten Nachfolgern ſo beſtimmt ausgeſprochene Anſicht, daß für die Unterhaltung von Verbrennungserſcheinungen Waſſerdampf ebenſo wie Luft wirken könne, oder ſogar die Luft nur auf Grund ihres Gehaltes an Waſſerdampf zur Unterhaltung von Verbrennungen fähig ſei. Die Mitwirkung der Luft bei Verbrennungs- und Verkalkungsvorgängen war ſeit lange bekannt; die Volumverminderung derſelben bei Verbrennungsvorgängen und daß eine begrenzte Luftmenge nur in begrenzter Weiſe die Verbrennung vor ſich gehen zu laſſen vermag, war im ſiebenzehnten Jahrhundert, und daß Daſſelbe für die Verkalkung gilt, im achtzehnten Jahrhundert vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie von Anhängern der letzteren bereits erkannt. Als Urſache für dieſe Erſcheinung war während geraumer Zeit betrachtet, daß die Luft der Aufnahme von Phlogiſton nur in begrenztem Maße fähig ſei, und die Thatſache der Volumverminderung wurde lediglich conſtatirt. Aber gegen das Ende der Herrſchaft der Phlogiſtontheorie kommen Anſichten, wie ſie ſchon viel früher (vgl. S. 116) wirkungslos ausgeſprochen worden waren, zur Geltung: nach der Entdeckung der ſ. g. dephlogiſtiſirten Luft (1774) wird angenommen, daß bei der Veränderung der phlogiſtonhaltigen Körper durch Erhitzen bei Zutritt von Luft das Phlogiſton an dieſen Beſtandtheil der letzteren: an die dephlogiſtiſirte Luft trete, Etwas hervorbringend, was für ſich

zum Vorſcheine komme oder ſich mit dem vorher in dem angewendeten Körper mit Phlogiſton verbunden Geweſenen vereinige. Darin kamen, wie beträchtlich ſie auch in der Auffaſſung von Einzelnheiten unter einander abwichen, die letzten bedeutenderen Anhänger der Phlogiſtontheorie überein.

Das Austreten des Phlogiſtons aus einem Körper iſt im Allgemeinen von einem Freiwerden von Wärme begleitet; über die Anſichten, welche man bezüglich der letzteren hegte, habe ich hier kurz zu berichten. Wenige unter Denen, welche als letzte Bekenner der Phlogiſtontheorie uns hier in Betracht kommen, waren in dem Verſtändniß der Wärmeerſcheinungen ſoweit vorgeſchritten als Cavendiſh, der dieſelben als lediglich auf der inneren Bewegung der kleinſten Theilchen beruhend anſah. Faſt Allen galt die Wärme als etwas Materielles: ein Wärmeſtoff wurde angenommen, welchen Viele allerdings als gewichtlos oder ſo gut als gewichtlos betrachteten, Andere hingegen, wie früher Boyle, noch als mit einem wahrnehmbaren Gewichte begabt. Bergman z. B. glaubte ermittelt zu haben, daß die brennbare Luft (das Waſſerſtoffgas) in 100 Theilen 79 Phlogiſton und 21 gebundenen Wärmeſtoff enthalte; die Gewichtsveränderungen, welche eine Subſtanz bei chemiſchen Veränderungen erleidet, konnten ſeiner Anſicht nach auch weſentlich auf der Menge des gebunden bleibenden oder des neuerdings gebundenen Wärmeſtoffes beruhen. Der Wärmeſtoff ſelbſt, für welchen man wiederum ebenſo wie für andere Subſtanzen eine Verwandtſchaftstafel conſtruirte, war nach der Meinung Einiger identiſch mit der Elementar-Feuermaterie oder mit dem Phlogiſton, nach Anderen davon verſchieden; ich erinnere an die S. 78 ff. beſprochene, von Bergman getheilte Anſicht Scheele's, daß Phlogiſton und dephlogiſtiſirte Luft oder ein Beſtandtheil der letzteren die Wärme und das Licht zuſammenſetzen.

Darüber, auf was das Austreten des Phlogiſtons unter Feuererſcheinung beruhe, waren die Anſichten auch getheilt. Viele hielten noch feſt an der von Stahl aufgeſtellten Lehre, daß die Feuererſcheinung durch eine beſondere raſche wirbelnde Bewe-

ung der Phlogiſtontheilchen bedingt ſei, zu welcher die letzteren durch die Anweſenheit gewiſſer anderer Theilchen, namentlich aber auch von Luft oder etwas Aehnlichem befähigt werden. Nach Anderen war Feuererſcheinung nur das, den Austritt des Phlogiſtons begleitende gleichzeitige Freiwerden von Wärmeſtoff und Lichtſtoff, und dieſe beiden Stoffe wurden manchmal als beſondere Zuſtandsarten Eines Elementes, manchmal als ganz verſchiedene Stoffe, auch wohl (wie eben zu erinnern war) als Verbindungen aus denſelben einfacheren Subſtanzen nach verſchiedenen Verhältniſſen betrachtet.

Mit der Anerkennung des Phlogiſtons in den durch Feuer veränderbaren Körpern und in ſolchen, die man aus anderen Gründen (der Verkalkbarkeit durch Säuren z. B.) als jenen analog zuſammengeſetzt betrachtete, verband ſich, wie S. 118 f. nochmals erinnert wurde, die Vorſtellung, daß man das zu jenen Körpern mit dem Phlogiſton Vereinigte durch möglichſt vollſtändiges Austreiben des erſteren Beſtandtheiles zum Vorſchein bringen könne. Etwas Phlogiſtonfreieres als die Vitriolſäure glaubte man nicht aus dem Schwefel, etwas Phlogiſtonfreieres als den ſchwarzen Kupferkalk (das Kupferoxyd) nicht aus dem Kupfer darſtellen zu können; dieſe Subſtanzen galten als Das, was in dem Schwefel, in dem Kupfer mit Phlogiſton vereinigt ſei. Im Laufe der Zeit lernte man auch wohl aus Subſtanzen, die bis dahin als möglichſt dephlogiſtiſirte gegolten hatten, doch noch Phlogiſton ausſcheiden. Der metalliſche Arſenik galt als zuſammengeſetzt aus Phlogiſton und weißem Arſenik (arſeniger Säure), bis man den letzteren noch weiter, zu Arſenikſäure, dephlogiſtiſiren lernte, und die Arſenikſäure galt dann als ein einfacherer Körper, welcher mit weniger Phlogiſton den weißen Arſenik als intermediäre, mit mehr den metalliſchen Arſenik als geſättigte Verbindung bilde; ganz vergleichbar damit, wie man in ſpäterer Zeit in Sauerſtoffverbindungen des Urans und in ſolchen des Vanadins Körper als einfachere angenommen hat, welche nachher ſelbſt noch als ſauerſtoffhaltig erkannt wurden,

ſo daß die vorher als einfachere betrachteten Körper jetzt zu intermediären Verbindungen geworden ſind.

In der Erkenntniß, welche Körper zwiſchen anderen intermediär ſeien, und in welcher Reihenfolge, war die Chemie ſchon unter der Herrſchaft und unter dem Einfluſſe der Phlogiſtontheorie beträchtlich vorgedrungen; ich hatte bereits S 50 daran zu erinnern, was ſie in dieſer Beziehung und in der Erkenntniß, welche Vorgänge analoge ſind, in jener Periode geleiſtet hat. Es waren Vorarbeiten von erheblichſter Wichtigkeit für die Durchführung des Lavoiſier'ſchen Syſtemes: Vorarbeiten, welche mehrfach ſich geradezu in das neue Syſtem überſetzen ließen, ſobald einmal nachgewieſen war, daß ein Weggang von Sauerſtoff (oder Vereinigung mit demſelben) da ſtatt hat, wo man vorher Vereinigung mit Phlogiſton (oder Weggang deſſelben) angenommen hatte, und daß in den Reihen zuſammengehöriger Körper derjenige, welcher als einfacher durch Verbindung mit einem zweiten nach verſchiedenen Verhältniſſen die anderen bildet, nicht an dem Ende der Reihe ſteht, an welchem ihn die Phlogiſtontheorie vermuthete, ſondern an dem entgegengeſetzten. Was ich meine, wird aus dem jetzt beſprochenen Beiſpiele des Arſeniks und der Säuren deſſelben, aus dem ſchon früher mehrfach erwähnten des Schwefels und der Säuren deſſelben deutlich; ich will nur noch zwei Beiſpiele zur Vervollſtändigung des hier Geſagten anführen. Scheele's Arbeiten über den Braunſtein und Gahn's ſich anſchließender Nachweis, daß derſelbe zu einem Metalle reducirt werden kann, ließen den Braunſtein (unſer Manganhyperoxyd) als einen einfacheren Körper betrachten, welcher durch Zutreten von Phlogiſton zu einer Subſtanz (Manganoxydul) werde, die der Vereinigung mit Säuren fähig ſei, und durch Verbindung mit noch mehr Phlogiſton zu einem Metalle (Mangan); Cavendiſh betrachtete auf Grund ſeiner Unterſuchungen die Salpeterſäure als einen einfacheren Körper, welcher durch ſucceſſives Zutreten von Phlogiſton in phlogiſtiſirte Salpeterſäure (ſalpetrige Säure), dann in Salpetergas (Stickoxyd) und endlich in phlogiſtiſirte Luft (Stickſtoff) übergehe.

Mehrere Körper ſind in dem Vorhergehenden als ſolche namhaft gemacht, von welchen man früher annahm, daß ſie einfachere ſeien; derartige Körper wurden von den Bedeutendſten unter den letzten Vertretern der Phlogiſtontheorie als unzerlegbare betrachtet. Dem Glauben an eine beſchränkte Anzahl wirklicher Elemente entgegen betonte namentlich Bergman, daß man hierüber nur Vermuthungen haben könne, in der Chemie aber nur dem durch die Erfahrung Feſtgeſtellten Geltung zuzugeſtehen ſei. Sieht man zu, welche Körper bei ihm als unzerlegbare beſprochen werden, ſo findet man als dahin gehörig das Phlogiſton, das Waſſer, die ganz reine (ſ. g. dephlogiſtiſirte) Luft, die fixen Alkalien (das flüchtige Alkali wurde als zuſammengeſetzt, nämlich nachweisbar Phlogiſton enthaltend betrachtet), die verſchiedenen eigenthümlichen (bei ihm geradezu als primitive bezeichneten) Erden, die des Phlogiſtons ſo weit wie möglich beraubten Metallkalke und Metallſäuren, die möglichſt dephlogiſtiſirten anderen Säuren. Aber Viele hingen allerdings damals noch von früher her überkommenen Ausſprüchen und unklaren Vorſtellungen darüber an, daß zwiſchen den einzelnen Gliedern mehrerer unter den eben genannten Claſſen einfacherer Körper noch erkennbare Beziehungen obwalten. Die ältere, auch von Becher ausgeſprochene Behauptung, daß die Metalle auch einen ſ. g. mercurialiſchen Grundbeſtandtheil als gemeinſamen enthalten, findet ſich noch bei Macquer als etwas ganz Beachtenswerthes wenn auch nicht mit Sicherheit Erwieſenes behandelt, und eben ſo weit geht das Feſthalten an der Anſicht, der erdige Beſtandtheil in allen Metallen könne wohl an ſich eine und dieſelbe Grundſubſtanz ſein. Der Meinung, daß die verſchiedenen Erden alle nur Abänderungen Einer Elementarerde ſeien, wurde S. 113 gedacht. Was Stahl darüber gelehrt hatte, daß alle ſ. g. Salze, die Säuren und die Alkalien, innige Verbindungen aus Erde und Waſſer ſeien, findet auch noch Zuſtimmung, und wiederum ſprach noch Macquer ſich in dieſem Sinne aus, und daß die Alkalien mehr Erde in ihrer Miſchung enthalten, als die Säuren. Aber was die Säuren betrifft, ſo hat Becher's

und Stahl's Anſicht von Einer einfacheren derartigen Verbindung, deren Abänderungen in Folge des Zutretens noch anderer Subſtanzen in verſchiedenen Verhältniſſen die übrigen Säuren ſeien, und daß jene einfachere Verbindung oder Primitivſäure die Vitriolſäure ſei, auch noch Anhänger. Nochmals iſt Macquer zu nennen als einer der Bedeutendſten unter Denen, welche kurz vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie es als wahrſcheinlich betrachteten, die Salpeterſäure ſei nichts Anderes als Vitriolſäure verbunden mit Phlogiſton in eigenthümlicher Weiſe durch einen Fäulnißvorgang; die Salzſäure ſolle (was jedoch noch nicht erwieſen ſei) Becher's Anſicht gemäß eine Verbindung der Primitivſäure mit dem mercurialiſchen Grundbeſtandtheil ſein; die Phosphorſäure ſei mit großer Wahrſcheinlichkeit eine Verbindung aus Salzſäure und Phlogiſton; die Pflanzenſäuren enthalten wahrſcheinlich neben der Primitivſäure noch Oeliges (Phlogiſton und Waſſer) in inniger Vereinigung. Solche Anſichten vertrat noch Macquer in früheren ſeiner Schriften mit größerer Beſtimmtheit, in ſpäteren theilweiſe mit etwas mehr Zurückhaltung; aber auch Prieſtley ſprach noch gläubig von der Vitriolſäure als der Primitivſäure, von der Umwandelbarkeit der Salzſäure in Salpeterſäure und umgekehrt, und bei der Beſchreibung ſeiner Verſuche über die Luftart, welche er aus Flußſpath und Vitriolſäure in Glasgefäßen entwickelte und als flußſaure Luft bezeichnete, betrachtete er es als erwieſen, daß dieſelbe Vitriolſäure ſei, vereinigt mit ſoviel Phlogiſton, daß dieſe luftförmig werde, und außerdem noch mit einer gewiſſen Menge des erdigen Beſtandtheiles des Flußſpathes. — Daß ſolche Anſichten bei Männern wie die eben genannten noch in ſolcher Weiſe beſprochen und theilweiſe wenigſtens vertheidigt wurden, darf nicht vergeſſen werden, will man ſich ein unparteiiſches Urtheil über jene Zeit bilden; aber auch nicht, daß damals bereits unter den Anhängern der Phlogiſtontheorie Mehrere ſelbſtſtändig den Unwerth derartiger allgemeinerer Vermuthungen erkannt und was ſie zur Berichtigung einzelner hierhergehöriger irriger Behauptungen beigetragen haben.

Ich habe Dem, was im Vorhergehenden bezüglich der bis zu Lavoisier's Eingreifen in die Chemie erworbenen Kenntnisse und aufgestellten Ansichten berichtet wurde, noch Einiges hinzuzufügen, was mir von Erheblichkeit dafür zu sein scheint, eine richtige Vorstellung von der Entwickelungsstufe zu gewinnen, auf welche die Chemie in jener Zeit gekommen war.

Es ist charakteristisch, wie auseinandergehend damals noch bezüglich ganz allgemeiner und principiell wichtigster Fragen die Beantwortungen waren: ob dem Wärmestoff z. B. positive Schwere wie anderen Körpern, oder gar keine Schwere, oder negative Schwere zukomme; ob das Phlogiston im freien Zustande darstellbar sei oder nicht; u. A. Bei aller Zähigkeit in dem Festhalten an gewissen einmal ergriffenen Vorstellungen: z. B. daß ein und derselbe Grundbestandtheil in allen durch Feuer veränderbaren Körpern enthalten sei, war in Beziehung auf viele andere bedeutsame Punkte eine beträchtliche Verschiedenheit, ein rascher Wechsel der Ansichten vorausgegangen. Eine erheblichere Stetigkeit in der Bearbeitung theoretischer Aufgaben wird für damals noch vermißt. — Die Chemie beginnt kaum, aus einer Zeit herauszugehen, welche charakterisirt ist dadurch, daß die Erkenntniß eines bis dahin begangenen Irrthums in einen neuen Irrthum überschlagen läßt. Die Bekämpfung der Lehre, daß das Feuerbeständige in den Körpern so als Bestandtheil, als s. g. salziges Princip derselben präexistire, wie es nach der Einwirkung des Feuers zum Vorscheine kommt, hatte van Helmont, Boyle u. A. die Präexistenz der Alkalien in den Pflanzen bestreiten lassen. Den Glauben an die negative Schwere der Feuermaterie, und daß deßhalb nach dem Austreten der letzteren aus den Metallen der Rückstand, der Metallkalk, schwerer wiegen müsse, hatten Boyle, Becher u. A. mit der Behauptung bekämpft, daß im Gegentheile bei der Verkalkung wägbare Feuermaterie dem Metallkalke zutrete und für diesen die Gewichtsvermehrung verursache; und Kunckel, Stahl u. A. waren, indem sie sich gegen diesen letzteren Irrthum aussprachen, wieder in einen anderen gefallen: das Schwererwerden metallischer Substanzen bei der

Verkalkung beruhe darauf, daß dieſelben dichter werden. Die richtigere Erkenntniß der Urſache dieſer Erſcheinung wird im Allgemeinen als erſt durch Lavoiſier veranlaßt betrachtet, und allerdings haben die Arbeiten des Letzteren auch für Solche, welche der Phlogiſtontheorie noch anhingen, zur Anerkennung beigetragen, daß der eine Beſtandtheil der Luft, die ſ. g. dephlogiſtiſirte Luft, dieſe Gewichtszunahme bewirke: zu der Vorſtellung nämlich, daß dieſe Luftart zuſammen mit dem vorerſt aus den Metallen an ſie getretenen Phlogiſton ſich mit Dem, was neben dem letzteren im Metall enthalten geweſen ſei, zu dem wirklich darſtellbaren Metallkalke vereinige. Aber es iſt doch daran zu erinnern, daß bereits früher eine ſolche oder eine nahekommende Erklärung erfaßt war. Schon in der erſten Hälfte des ſiebenzehnten Jahrhunderts hatte in Frankreich Rey die Gewichtszunahme bei der Verkalkung auf Rechnung der dabei abſorbirten Luft geſchrieben, in der zweiten Hälfte desſelben Jahrhunderts Mayow in England den activeren Theil der atmoſphäriſchen Luft als dieſe Erſcheinung bewirkend betrachtet (vgl. S. 116); und wie wirkungslos auch die Aufſtellung dieſer Anſichten im Allgemeinen geblieben war: um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts ſprach doch wieder Pott in Deutſchland mit Beſtimmtheit davon, das Schwererwerden der Metalle bei der Verkalkung beruhe, wenn nicht darauf daß ſie dabei dichter werden, auf dem Zutreten ſchwerer Lufttheilchen.

Die vor Lavoiſier herrſchend geweſenen Theorien zogen mehr die qualitativen als die quantitativen Vorgänge in Betracht; zunächſt, und meiſtens ausſchließlich, waren es die erſteren Erſcheinungen, welche man zuſammenzufaſſen und zu erklären ſuchte. Von den früheſten Zeiten an, für welche man das Vorhandenſein chemiſcher Theorien kennt, bis nach der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts war Dies der Fall. Eigenſchaften der Körper ſuchte man aus den Annahmen über die Zuſammenſetzung derſelben zu erklären: durch die Hypotheſe eines ſchwefeligen und eines mercurialiſchen Beſtandtheiles in den Metallen

während des Mittelalters, durch die Lehre von den s. g. allgemein verbreiteten chemischen Principien in späterer Zeit, durch die vom Phlogiston, durch die von der Feuermaterie als dem Träger der Kausticität in dem Aetzkalk und den ätzenden Alkalien, durch die von Einer Säure als einfachster, welche in allen Säuren als Ursache der gemeinsamen Eigenschaften derselben enthalten sei, u. s. w. Die Gewichtsverhältnisse wurden nur nebenbei in Betracht gezogen; aber doch wurde im Ganzen das Princip bereits anerkannt, daß das Schwererwerden einer Substanz bei chemischer Veränderung das Zutreten von Etwas zu ihr, das Leichterwerden derselben das Weggehen von Etwas von ihr anzeigt. Bestritten war die Gültigkeit dieses Principes allerdings von Denen, welche die Feuermaterie oder das Phlogiston als etwas absolut Leichtes, von der Erde weg Strebendes ansahen; aber diese Ansicht gehörte niemals zu den bei den Chemikern eigentlich herrschenden. Unklarheit und Verwirrung für die Anwendung dieses Princips war allerdings auch dadurch veranlaßt, wie Einige das Gewicht eines Körpers je nach dem Wechsel der Dichtigkeit desselben selbst für veränderlich hielten, Einzelne sogar es als durch Versuche festgestellt betrachteten, daß das Gewicht eines Körpers nach einer chemischen Veränderung desselben und dann bewirkter Zurückführung in den ursprünglichen Zustand ein anderes sein könne als vorher. Aber so gewiß alles Dieses in früherer Zeit und bis zu dem Sturze der Phlogistontheorie vorgekommen ist: im Ganzen war jenes Princip, dessen Geltendmachung gewöhnlich erst für eine spätere Zeit und speciell für Lavoisier beansprucht wird, schon viel früher erkannt und in Anwendung gebracht. Wie bestimmt hatte schon in der ersten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts van Helmont hervorgehoben, daß Metalle nach dem Einführen in die verschiedenartigsten Verbindungen wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften und namentlich mit dem ursprünglichen Gewicht abgeschieden werden können, und daß Dieses auch für andere Körper, z. B. Kieselerde, gilt; wie bestimmt betrachtete in der zweiten Hälfte desselben Jahrhunderts Boyle das Schwerer-

werden eines Körpers bei chemiſcher Veränderung deſſelben als zuverläſſig beweiſend, daß hierbei dem Körper Etwas zutrete, und gerade die ſichere Ueberzeugung von der Richtigkeit dieſes Princips war es ja, welche ihn die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen als auf dem Zutreten von Feuermaterie — als dem Einzigen, was nach ſeiner Anſicht bei den von ihm angeſtellten Verſuchen zutreten konnte — beruhend betrachten ließ. Welche Irrthümer um das Ende des ſiebenzehnten, im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts in Beziehung auf quantitative Beſtimmungen begangen, in Erklärungen der quantitativen Verhältniſſe enthalten ſind: jenes Princip wird im Ganzen anerkannt, und weil Dies der Fall iſt, ſucht man Rechenſchaft für (nach damaliger Auffaſſung) ſcheinbar entgegenſtehende Thatſachen durch ſolche Behauptungen, daß das Gewicht eines Körpers auch von der Größe des durch ihn erfüllten Raumes abhänge, u. a., zu geben. Zu einer Zeit, wo die Phlogiſtontheorie noch gar nicht in Frage geſtellt war, geſchah Dies, z. B. bezüglich der Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen (vgl. S. 127 f.); aber namentlich iſt hier daran zu erinnern, wie ganz weſentlich die Berückſichtigung quantitativer Verhältniſſe und die Anerkennung des Princips, daß das Leichterwerden eines Körpers bei chemiſcher Veränderung deſſelben das Weggehen von Etwas und das Schwererwerden das Zutreten von Etwas anzeigt, Black ſchon damals richtig erkennen ließ, auf was der Unterſchied zwiſchen den ätzenden und den milden alkaliſchen Subſtanzen beruht (vgl. S. 58 f.). Und auch ſpätere hervorragende Vertheidiger der Phlogiſtontheorie haben die Gültigkeit dieſes Princips nicht mehr als in Frage kommend betrachtet. Niemand wird Cavendiſh, dieſen phyſikaliſch und mathematiſch ſo ausgebildeten Forſcher (er und Bergman beſaßen Kenntniſſe in der Mathematik, wie wohl nur höchſt wenige Chemiker vor und nach ihnen), Deſſen fähig halten, daß er bezweifelt habe, eine Verbindung wiege ſo viel als ihre Beſtandtheile zuſammengenommen; gerade das Gegentheil bezeugen ſeine, auch ſeine früheſten Arbeiten. Bergman ſprach es beſtimmt

aus, die Zunahme des Gewichtes eines Körpers könne nicht anders aufgefaßt werden, als so, daß demselben etwas anderes Materielles zutrete; und wenn er den absoluten Phlogistongehalt der Holzkohle, den Gehalt an Wärmestoff in der brennbaren Luft u. A. angeben zu können glaubte, so stützte er sich gerade darauf, daß ein Körper so viel wiegen müsse, als seine Bestandtheile zusammengenommen: Das, was ihm von dem Gewicht eines der genannten Körper bei seinen unrichtigen Ermittelungen Dessen, was sonst noch darin enthalten sei, ungedeckt blieb, betrachtete er als das Gewicht jener sonst noch darin angenommenen Bestandtheile ausdrückend; in Anerkennung und Anwendung der so eben hervorgehobenen Wahrheit glaubte er in einem Falle den Gehalt an Phlogiston, in einem anderen den an Wärmestoff aus der Differenz (dem Deficit) erschließen zu können.

In welchen Beziehungen die Gewichte von Verbindungen und die ihrer Bestandtheile stehen, war also unter der Herrschaft der Phlogistontheorie bereits erkannt. Die Anwendung dieser Erkenntniß führte, je nach der Genauigkeit der zu Grunde gelegten experimentalen Bestimmungen, bald zu richtigeren, bald zu irrigen Folgerungen über die Zusammensetzung gewisser Körper; zu einer Prüfung und Berichtigung der von Stahl aufgestellten Lehren über die Verbrennung und Verkalkung auf Grund dieser Erkenntniß war man in der von uns bisher betrachteten Zeit allerdings noch nicht gekommen. Aber daß die letzten Anhänger der Phlogistontheorie der Erfassung quantitativer Vorgänge keineswegs unzugänglich waren, zeigt uns außer dem schon in Erinnerung Gebrachten auch noch, daß hierauf Bezügliches von solcher Wichtigkeit, wie die Constanz der Aequivalenzverhältnisse verschiedener Säuren oder verschiedener Basen, durch Forscher aufgefunden worden ist, welche von der Wahrheit jener Theorie noch ganz überzeugt waren. Speciellere Angaben hierüber verschiebe ich indessen besser bis dahin, wo ich über die Erkenntniß der Regelmäßigkeiten zu berichten habe,

welche die Zuſammenſetzungsverhältniſſe chemiſcher Verbindungen beherrſchen.

Die vorhergehende Zuſammenſtellung läßt erſehen, was die Chemie in der Entwickelung, zu welcher ſie bis vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie gekommen war, an Kenntniſſen beſaß, an Irrthümern feſthielt. Ich denke nicht, daß noch eine Hervorhebung einzelner Punkte nöthig wäre, darüber urtheilen zu laſſen, ob die Chemie ſchon damals als Wiſſenſchaft aufgefaßt, wiſſenſchaftlich betrieben wurde *). Dafür, daß man ſich hierüber be-

*) Aber nicht verſagen kann ich mir, das Urtheil hierher zu ſetzen, welches Berthollet in ſeiner Statique chimique (T. II, Paris 1803, p. 19 s.) bezüglich der Zeit fällte, die Lavoiſiers Eingreifen in die Chemie vorausging; er gedenkt dabei auch einzelner franzöſiſcher Chemiker, deren frühere Arbeiten noch unter Anerkennung der Phlogiſtontheorie ausgeführt waren, von ſeinen eigenen, ſelbſt ſo bedeutenden Leiſtungen aus dieſer Zeit ſchweigend. C'était une époque heureuse pour la chimie, ſagte Berthollet, que celle où Black venait de jeter les fondements de la théorie de la chaleur; où Priestley découvrait par des procédés nouveaux, un grand nombre de substances négligées jusque-là; où Cavendish alliait aux recherches les plus délicates de la chimie l'application d'une physique lumineuse; où Bergman ordonnait tous les procédés qui servent à diriger l'action chimique, et à en classer les effets; où Scheele découvrait des terres, des métaux, des acides, des combinaisons; où Guyton établissait une communication entre toutes les opinions, et les balançait; où Fourcroy commençait à proclamer avec éclat les découvertes rapides auxquelles il contribuait. Tout-à-coup les expériences de Lavoisier dévoilèrent une grande partie des phénomènes que les chimistes étaient obligés de laisser sans explication, ou dont ils ne donnaient qu'une interprétation incomplète, au moyen d'une supposition idéale à laquelle ils prêtaient l'importance de la réalité, et lui assurèrent la première place parmi les chimistes français. Sollte der Vorwurf unzureichender Sachkenntniß an

jahend ausspreche, sind in dem Vorstehenden wohl hinreichende Gründe enthalten, und es läßt auch wohl ersehen, wie viel schon vor Lavoisier richtig erkannt war, wie viel auch von allgemeineren Lehren bereits so ausgebildet war, daß es in die der Chemie durch Lavoisier gegebene Gestaltung, immer noch wichtige Grundlagen dieser Wissenschaft ausmachend, übergehen konnte und in ihr zunächst fortdauerte: mehr, als häufig angenommen wird. Die Chemie als Wissenschaft datirt nicht erst seit Lavoisier, wenn Dieser auch für fundamentale Fragen die bis dahin gegebenen Antworten als irrige nachwies und andere zur Anerkennung brachte, und wenn er auch einer anderen Forschungsweise, als die bis dahin vorzugsweise benützte war, Geltung verschaffte. Die Aufgabe der Chemie blieb unverändert, wie sie schon früher erfaßt war; aber die Mittel, diese Aufgabe zu lösen, wurden durch Lavoisier vervollkommnet und eine neue Lehre, die Zusammensetzung der verschiedenen Körper und die Deutung der wichtigsten Vorgänge betreffend, wurde durch ihn eingeführt. Eine Umgestaltung der Ansichten wurde durch Lavoisier innerhalb einer bereits bestehenden Wissenschaft bewirkt; diese Wissenschaft selbst aber wurde nicht erst durch diese Umgestaltung begründet, so wenig wie ein Staat erst mit einer Revolution, die auf dem vorher bereits geeinten Gebiete neue Grundsätze zur Geltung bringt und die Staatsform sich ändern läßt, seine Existenz beginnt. — Wie die Umwälzung in unserer Wissenschaft sich vollzog und die letztere in eine neue Zeit eingeleitet wurde, haben wir jetzt zu betrachten.

Berthollet zu richten sein, wenn Dieser von der Zeit, in welcher Lavoisier's Einfluß sich noch nicht geltend gemacht hatte, mehr rühmte, als es in neuerer Zeit im Anschluß an die Behauptung, daß die Chemie als Wissenschaft erst durch Lavoisier begründet worden sei, geschehen ist?

Die Reform der Chemie durch Lavoisier.

Was die Phlogistontheorie überhaupt der Chemie leisten konnte, hatte sie gegen den Beginn des letzten Viertels des vorigen Jahrhunderts erfüllt. Sehr gering hat man, was sie unserer Wissenschaft genützt habe, oft angeschlagen; daß sie aufgestellt wurde und längere Zeit herrschend war, ist von Vielen als ein Hinderniß für die Ausbildung der Chemie, nicht als eine Stufe des Vorschreitens bezeichnend betrachtet worden. Ob für die Entwickelung der Chemie der Durchgang durch eine solche Art der Zusammenfassung und Deutung von Thatsachen, wie sie diese Theorie gegeben hat, eine Nothwendigkeit gewesen sei oder eine Verirrung, läßt sich schwer entscheiden; das Erstere läßt sich nicht geradezu daraus schließen, wie der Entwickelungsgang in Wirklichkeit war, und das Letztere nicht durch Construction darthun, wie die Chemie in Verfolgung einer anderen Richtung früher auf eine Stufe habe gelangen können, auf welche sie sich erst später erhoben hat. Eher verdient vielleicht Beachtung, daß die vorzugsweise Berücksichtigung qualitativer Vorgänge, wie sie gerade in der Phlogistontheorie ihren Ausdruck fand, Dem habe vorausgehen müssen, daß auch die quantitativen Verhältnisse mit in Betracht gezogen werden konnten. Aber namentlich darf man für die Beurtheilung der Phlogistontheorie und wie sie auf die Förderung unserer Wissenschaft eingewirkt hat, nicht lediglich die Irrthümer der Zeit, wo diese Theorie Geltung hatte, der besseren Erkenntniß der späteren Zeit gegenüber stellen, sondern

auch an Das hat man zu denken, was jene Zeit, unter dem Einflusse der in ihr herrschenden Theorie, der wiederum ihr vorausgegangenen gegenüber an Fortschritten aufzuweisen hat.

Die Phlogistontheorie hatte in dem Anfange des vor gen Jahrhunderts, bei ungenügender Begründung und trotz aller Irrthümer welche sie einschloß, Erhebliches geleistet. Wie Dies auch für später aufgestellte und zu Ansehen gekommene Theorien der Fall war, selbst für jetzt noch leitende der Fall ist, stützte sie sich weniger auf einen strengen Beweis des ihr zu Grunde Liegenden als darauf, daß das Zugeständniß ihrer Behauptungen Uebersicht über viele Thatsachen, Zusammenfassung derselben in Form einer einfachen Erklärung, Voraussicht neuer Thatsachen gewährte. Aber Thatsachen von ganz anderer Ordnung als die, von welchen bei der Aufstellung der Phlogistontheorie ausgegangen war, traten später stärker hervor oder wurden dann gefunden, und vergeblich mühte man sich ab, auch für sie die Vorstellungen der älteren Lehre in befriedigender Weise in Anwendung zu bringen. Die Phlogistontheorie war schon um 1770 etwa unzureichend geworden, das während ihrer Herrschaft Erkannte zusammenzufassen und consequent zu deuten; und den in den nächstfolgenden Jahren selbst von ihren Anhängern ausgeführten Arbeiten gegenüber erwies sie sich noch mehr als unzulänglich. Das bezeugt die Uneinigkeit der Vertreter dieser Theorie zu jener Zeit, wie gewisse neu entdeckte Thatsachen in Uebereinstimmung mit derselben aufzufassen und zu erklären seien; das beweist, wie ganz anders im Vergleiche zu früher sich die Darlegung dieser Lehre gestaltet hatte. Stahl konnte noch seine Phlogistontheorie unter steter Anlehnung an Thatsachen, gleichsam aus denselben entwickeln: die Thatsachen in den Vordergrund stellen und aus ihnen jene Theorie in einfacherer Weise folgern. Für die Späteren war die Sache anders geworden; sie mußten durch die Theorie vorerst dafür befangen machen, daß man im Glauben an sie die Thatsachen kennen lerne und die von ihr gegebenen Deutungen acceptire; dem Unterricht in der Chemie, wie er ihn vorfand: wie derselbe in den Vorlesungen,

durch die Lehrbücher gegeben wurde, machte Lavoisier*) mit Recht den Vorwurf, daß vor dem Bekanntmachen mit Thatsachen schon allgemeine Lehren über die Grundstoffe u. A. gegeben werden, deren Verständniß die Bekanntschaft mit den Thatsachen voraussetzt (was allerdings, aber ohne daß jener Vorwurf dadurch entkräftet würde, in ähnlicher Weise auch noch in neuerer Zeit vorkommt). — Die späteren Anhänger der Phlogistontheorie erkannten allerdings nicht, daß diese nicht mehr genügte; immer noch glaubten sie an die von Becher und Stahl eingeschlagene Betrachtungsweise als an diejenige, mit welcher sich alles in der Chemie zu Findende in Uebereinstimmung müsse bringen lassen. Einem alternden Manne war das phlogistische System gegen das Ende seines Bestehens vergleichbar geworden, welcher vorzugsweise auf Das blickt und nur Das als maßgebend betrachtet, was er selbst in seiner besten Zeit gearbeitet hat, alles zu seiner Kenntniß kommende Neue den Lehren und Auffassungen anzupassen sucht, die er sich damals ausgebildet und seitdem für wahr gehalten hat, und alles Das für weniger erheblich hält, was mit jenen Auffassungen unverträglich ist.

Materialien, welche zu einer Umgestaltung des chemischen Lehrgebäudes Veranlassung hätten geben können, lagen schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts vor und mehrten sich in den folgenden Decennien; die Forschungsweise, welche Black zu einer berichtigten Erkenntniß der Beziehung zwischen den ätzenden und den milden alkalischen Substanzen geführt hatte, würde, wenn auf die Betrachtung der Beziehung zwischen den Metallen und den Metallkalken angewendet, auch für diese eine Widerlegung des bis dahin für wahr Gehaltenen ergeben haben. Aber an eine ernstliche Prüfung der einmal zur Geltung gekommenen Lehre über das Phlogiston und die Vorgänge, bei welchen man ihm eine Rolle zutheilte, dachten die bedeutendsten Repräsentanten der Chemie im dritten Viertel des vorigen Jahrhunderts

*) In der Vorrede zu seinem Traité de chimie.

nicht; sie waren von dem herrschenden Dogma befangen. Die Beseitigung des letzteren erfolgte auch nicht durch allmälige Berichtigung, so daß die Arbeiten mehrerer auf einander folgender Chemiker stufenweise zu derselben geführt hätten, sondern innerhalb kürzerer Zeit durch einen, in dem Verlauf eines Jahrzehntes etwa durch besseres Beachten früher schon bemerkter Thatsachen und das Hinzukommen verschiedener wichtiger Entdeckungen vorbereiteten Angriff auf dasselbe, dessen siegreiche Durchführung eine Umgestaltung des ganzen chemischen Systemes zur Folge hatte. Davon, daß für die Chemie eine Revolution nothwendig sei, hatte man schon früher gesprochen, aber in ganz anderer Richtung hatte man diese erwartet. Um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts findet man bei Solchen, welche eine Gleichstellung der Chemie mit anderen Zweigen der Naturwissenschaft noch vermißten, die Hoffnung geäußert, daß die bis dahin von der Physik gegenüber der Chemie beanspruchte Superiorität zurückgewiesen und das Verhältniß umgekehrt werden möge; für eine Revolution, welche Dies bewirke, müsse ein dazu ganz besonders begabter Mann erstehen*). Die Revolution kam, aber innerhalb der Chemie selbst; für Lavoisier, welcher sie durchführte, trifft Manches von Dem zu, was früher als Er-

*) In dem Artikel Chymie in der von Diderot und d'Alembert herausgegebenen Encyclopédie klagte Venel darüber, daß so häufig noch mißverstanden und unterschätzt werde, was die Chemie leisten solle und könne, und äußerte er sich über die Schwierigkeiten, welche der Berichtigung solcher irriger Ansichten im Wege stehen. Il est clair, sagte er da, que la révolution qui placeroit la chymie dans le rang qu'elle mérite, qui la mettroit au moins à côté de la physique calculée: que cette révolution, dis-je, ne peut être opérée que par un chymiste habile, enthousiaste et hardi, qui se trouvant dans une position favorable, et profitant habilement de quelques circonstances heureuses, sauroit réveiller l'attention des savans, d'abord par une ostentation bruyante, par un ton décidé et affirmatif, et ensuite par des raisons, si les premières armes avoient entamé le préjugé. Dieser neue Paracelsus habe zu behaupten: alle Irrthümer, welche die Physik verunstalten, kommen davon, daß die Physiker von der eigentlichen Grundlage der Physik: der Chemie, Nichts verstehen.

folg sichernd betrachtet worden war, aber mit Fähigkeiten war er auch ausgerüstet, welche weit über die vorher für erforderlich gehaltenen hinausgingen.

Lavoisier (1743—1794), dessen Frankreich mit Recht als eines seiner größten Forscher sich rühmt, hatte für seine wissenschaftliche Thätigkeit eine breite Basis gelegt. Mit verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft hat er sich beschäftigt: außer mit Chemie in jüngeren Jahren namentlich mit Botanik, Mineralogie, Astronomie; mit mathematischen Kenntnissen ausgerüstet trat er der Physik nicht nur näher, als die Meisten unter den Chemikern jener Zeit, sondern in einzelnen Theilen der Physik hat er als selbstständiger Förderer gewirkt. Aber namentlich für die Entscheidung chemischer Fragen brachte er Methoden und Hülfsmittel in Anwendung, welche, jetzt der Chemie als ganz zugehörig betrachtet, doch damals fast mehr als physikalische angesehen wurden. Charakteristisch ist allerdings, wie er öfters die Beantwortung einer chemischen Aufgabe auf die Feststellung einer physikalischen Eigenschaft zurückzuführen suchte: frühe schon z. B. die Bestimmung des Gehaltes der Lösung eines Salzes o. A. an dem letzteren auf die des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit; einflußreicher aber war noch, wie er Bestimmungen, welche die meisten Chemiker der damaligen Zeit den Physikern überließen: genauere Wägungen und Messungen, in der Chemie selbst zu Ausgangspunkten für Schlußfolgerungen zu machen wußte, welche die Grundlehren der letzteren Wissenschaft betreffen: die Erkenntniß der chemisch einfachsten Körper und der Art, wie die übrigen aus den ersteren zusammengesetzt sind. Wohl hatten schon vor Lavoisier Viele unter den Chemikern Gewichtsbestimmungen, Viele auch Volumbestimmungen bei der Untersuchung gasförmiger Substanzen vorgenommen, aber Keiner — auch Cavendish nicht, welcher derartige Versuche mit einer für seine Zeit so hoch anzuschlagenden Genauigkeit auszuführen wußte — hat die in dieser Richtung zu

erhaltenden Reſultate als ſolche erkannt und benutzt, welche zunächſt die Stahl'ſche Lehre entbehrlich machen und dann zur völligen Verwerfung derſelben hindrängen.

Der phyſikaliſche Charakter, wenn ich mich ſo ausdrücken darf, der chemiſchen Unterſuchungen Lavoiſier's hebt die letzteren weſentlich vor denen weitaus der Meiſten, die zu jener Zeit auf dem Gebiete der Chemie forſchten, hervor. Unter den Letzteren waren hingegen Viele, deren Kenntniſſe innerhalb gewiſſer Theile der Chemie die Lavoiſier's überwogen. Dieſer war in der Schule G. F. Rouelle's gebildet, eines verdienſtvollen Chemikers und damals in Frankreich hochgeſchätzten Lehrers unſerer Wiſſenſchaft. In der analytiſchen Chemie war man indeſſen zu jener Zeit in Frankreich nicht ſo weit vorgeſchritten, als in anderen Ländern: als in Deutſchland namentlich, wo Marggraf bereits die verſchiedenen Säuren und Baſen, ſelbſt wenn ſie nur in geringen Mengen vorhanden waren, mit großer Geſchicklichkeit zu erkennen wußte. Daran wird man erinnert, wenn man in Lavoiſier's früheren Arbeiten befremdende Angaben darüber z. B. findet, wie äußerſt einfach, nur Ein Salz enthaltend, gewiſſe Mineralwaſſer zuſammengeſetzt ſeien, in welchen noch Anderes gelöſt iſt, was ſchon damals hätte nachgewieſen werden können, oder über die Bildung von Vitriolſäure (Schwefelſäure) bei der Verbrennung des Schwefels, u. A. Aber es wäre kleinlich, auf die Begehung ſolcher Irrthümer bei der Betrachtung eines Mannes Gewicht legen zu wollen, welcher für die Erkenntniß der Zuſammenſetzung der Körper ſo Eminentes geleiſtet hat: Umfaſſenderes als alle ſeine Zeitgenoſſen, wenn auch unter dieſen Mehrere, namentlich Bergman und Scheele, mit den Hülfsmitteln der analytiſchen Chemie, was den Nachweis und die Unterſcheidung einzelner Subſtanzen betrifft, ſich vertrauter gezeigt haben. Jede Vergleichung wird indeſſen hier ſchwierig, ſofern die Richtungen, in deren Verfolgung ſich die Letztgenannten ausgezeichnet haben, nicht von Lavoiſier in der Abſicht ſelbſtſtändigen Forſchens eingeſchlagen wurden, welcher ſeinerſeits in ganz anderer Weiſe, über die

Hindernisse hinaus, welche eine weniger genügende Bekanntschaft mit gewissen Einzelnheiten Anderen hätte bereiten können, die Chemie vorwärts gebracht hat.

Lavoisier hat ein neues chemisches System innerhalb verhältnißmäßig kurzer Zeit zur Geltung gebracht durch eine Reihe eigener, in der Erkenntniß neuer Wahrheiten, in Sicherheit bezüglich der Darlegung derselben stetig vorschreitender Untersuchungen, und durch richtige Benutzung der von Anderen zu jener Zeit erhaltenen Resultate, welche er vielfach besser zu deuten wußte, als Die, welche sie gefunden hatten. Sehr wichtige Thatsachen, welche wesentlichste Materialien zu der Errichtung des Lavoisier'schen Systemes abgaben, wurden durch Andere entdeckt: wiederholt gerade zu der Zeit, wo Lavoisier ihrer zur Weiterführung der begonnenen Reform der Chemie bedurfte. Ich erinnere daran, daß Bayen 1774 die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Reducirbarkeit des s. g. Quecksilberkalkes ohne Zusatz einer als phlogistonhaltig betrachteten Substanz lenkte, daß Priestley in demselben Jahre das Sauerstoffgas entdeckte und Cavendish 1781 die Thatsache (daß Wasser das Product der Verbrennung des jetzt als Wasserstoff bezeichneten Gases ist), welche die Grundlage der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers abgab. Was Lavoisier solchen Entdeckungen Anderer für die Durchführung seines Systemes verdankte, ist oft unterschätzt, manchmal überschätzt worden. Wichtige Theile der Lehre, die er aufstellte und ausbildete, waren es allerdings, welche ihm durch diese Thatsachen bekannt wurden; theilweise die von Lavoisier selbst bis dahin vergeblich gesuchten Antworten auf gewisse Fragen. Wohl kann man es als wahrscheinlich betrachten, daß sein Scharfsinn, sein methodisches Forschen ihn dieselben Thatsachen auch noch hätte finden lassen; indessen läßt sich auch andererseits sagen, zu der Zeit, wo Lavoisier arbeitete, sei die Phlogistontheorie für die Erklärung der unabhängig von ihm entdeckten Thatsachen bereits so unzureichend geworden, daß sie der Beseitigung doch wohl nicht entgangen wäre. Solche Vermuthungen schmälern nicht das Verdienst Anderer, nicht das

Lavoiſier's; aber die erſtere Betrachtung kann leider Lavoiſier nicht gegen den Vorwurf entſchuldigen, daß er ihm bekannt gewordene Entdeckungen Anderer als von ihm ſelbſtſtändig gemachte ſich anzueignen geſucht hat*). — Welche Wichtigkeit

*) Das iſt eine Trübung an dem wiſſenſchaftlichen Charakter dieſes großen Mannes, welche keine oratoriſche Schönfärberei, wie dieſe auch verſucht worden iſt, wegzuſchaffen vermocht hat. Es handelt ſich hier nicht einfach um Prioritätsſtreitigkeiten im gewöhnlichen Sinne: ob Lavoiſier oder ein Anderer Etwas früher entdeckt habe, ſondern darum, ob Lavoiſier Das, was ihm von Entdeckungen Anderer bekannt geworden war, benützt und verſchwiegen oder ſo gedreht habe, daß ihm die Priorität oder doch die Selbſtſtändigkeit der Entdeckung zuzuerkennen wäre. Leider kann man ſich der Ueberzeugung nicht verſchließen, daß Lavoiſier in einer Anzahl von Fällen den Grundſätzen nicht treu geblieben iſt, welche er ſelbſt bezüglich der Wahrung Deſſen, was Anderen angehört, ausgeſprochen hatte (Il m'importe — ſchrieb er im Dezember 1771 bei der nachträglichen Mittheilung der Verſuche eines Anderen über einen von ihm behandelten Gegenſtand — que le Public soit convaincu, le plutôt possible, que je n'ai point l'intention de m'approprier le travail d'autrui; et je suis convaincu que la délicatesse en Littérature et en Physique n'est pas moins essentielle qu'en Morale; Journal de Physique, T. IV, p. 452). Lavoiſier's Anhänger ſelbſt haben ſich bezüglich der wichtigſten Fälle dieſer Art in einer Weiſe ausgeſprochen, die ganz bezeichnend iſt. Lavoiſier, welcher 1774 in ſeinem Hauſe von Prieſtley mit der Entdeckung des ſpäter als Sauerſtoff benannten Gaſes bekannt gemacht worden war, hat nachher, ohne den Letzteren zu nennen, die Entdeckung dieſes Gaſes beſchrieben und ſie als ſelbſtſtändig gemacht auch ſpäter noch beanſprucht (vgl. außer dem in dem Folgenden Berichteten auch meine Geſchichte der Chemie, III. Theil, S. 204 f.); Berthollet (Statique chimique, T. I, p. 6) nannte Prieſtley, und nur Dieſen, als Entdecker des Sauerſtoffs, und Lavoiſier als Den, welcher ſofort erkannt habe, in welche Verbindungen dieſer Körper eingeht. Lavoiſier hat in der Abhandlung über das Waſſer als einen zuſammengeſetzten Körper, welche in die 1784 veröffentlichten Memoiren der Pariſer Akademie für 1781 aufgenommen iſt (Oeuvres, T. II, p. 334 ss.), ſeinen 1783 gemeinſam mit Laplace zum Zwecke der Ermittelung, was bei der Verbrennung der brennbaren Luft (des Waſſerſtoffgaſes) reſultire, ausgeführten Verſuch als einen ſelbſtſtändig geplanten beſchrieben und beiläufig bemerkt, von einem der Zuſchauer bei demſelben, Blagden, hätten ſie erfahren, daß Cavendiſh bereits bei Verſuchen, dieſe Luftart in geſchloſſenen Gefäßen zu verbrennen, eine

aber auch ſolche Reſultate der Forſchungen Anderer für Lavoiſier haben mußten: ſie ſind an ſich nicht das Grundgebäude

---

ſehr merkliche Menge Waſſer erhalten habe; aber nach Blagden's Angabe war Lavoiſier, welcher früher wiederholt das Verbrennungsproduct des genannten Gaſes zu erkennen ſich vergeblich bemüht hatte, zu der Anſtellung jenes Verſuches lediglich durch die Mittheilung veranlaßt worden, daß Cavendiſh gefunden habe, bei der Verbrennung der brennbaren Luft mit dephlogiſtiſirter reſultire Waſſer, nichts Anderes, und zwar ſo viel dem Gewichte nach als das der verſchwundenen Gaſe beträgt; Laplace bezeichnete jenen Verſuch, wenige Tage nach der Ausführung deſſelben, einfach und ausdrücklich als eine Wiederholung des Cavendiſhſchen Verſuches über die Umwandlung der dephlogiſtiſirten und der brennbaren Luft zu Waſſer durch Verbrennung derſelben (in einem Briefe an Deluc: in der S. 89, Anmerk.** citirten Correſpondenz Watt's p. 41); in der Berichterſtattung über Lavoiſier's Unterſuchungen bezüglich der Zuſammengeſetztheit des Waſſers, welche das Journal de physique (T. XXIII, p. 452) im Dezember 1783 brachte, war von jenem Verſuche als von einem zunächſt zur Prüfung, ob ein von Cavendiſh gefundenes Reſultat richtig ſei, unternommenen die Rede. — Lavoiſier war mit der Literatur des Theiles der Naturwiſſenſchaft, innerhalb deſſen er thätig war, gut bekannt und ließ Dies ſelbſt durch die geſchichtlichen Einleitungen zu ſeinen Arbeiten und durch Ueberſichten, welche er bezüglich der früheren Forſchungen auf gewiſſen Gebieten gegeben hat, erſehen; wie hier diejenigen unter den früheren Leiſtungen, welche das von ihm Gefundene bereits ergeben hatten, gar nicht oder nur nachträglich genannt ſind oder nach ſeiner Darſtellung faſt zurücktreten gegen die, welche eine auch von ihm als irrig bekämpfte Anſicht noch vertheidigten, iſt ihm oft zum Vorwurf gemacht worden In ſeiner, in die Memoiren der Pariſer Akademie für 1777 aufgenommenen Abhandlung über die Vereinigung des Wärmeſtoffs mit verdampfbaren Flüſſigkeiten legt er dar, daß bei der Dampfbildung Wärme gebunden werde, und während er auf die Reſultate einiger anderer Forſcher Bezug nimmt, nach welchen Verdunſtung von Temperaturerniedrigung begleitet iſt, il oublie (ſagt Fourcroy in dem Artikel Chimie der Encyclopédie méthodique) les travaux très-remarquables de Black, qui a véritablement ouvert le premier cette belle carrière aux chimistes, et dont sans doute il n'avoit pas connoissance. In der Abhandlung über die Zuſammenſetzung des Gypſes, welche der Pariſer Akademie 1765 vorgelegt wurde, (der erſten chemiſchen Arbeit, welche Lavoiſier veröffentlichte), iſt nicht erwähnt, daß Marggraf bereits 1750 die von Lavoiſier gefolgerte Zuſammenſetzung dieſes Minerals nachgewieſen hatte, und erſt ſpäter (in einem Anhange zu der Ab-

der neueren Chemie abgebend, wie man Dies wohl manchmal behauptet hat, ſondern ſie wurden zu demſelben erſt durch Lavoi-

---

handlung, wie ſie 1768 gedruckt wurde) gedachte Lavoiſier dieſer Arbeit Marggraf's als einer ihm nachträglich bekannt gewordenen. In ſeinen Opuscules physiques et chymiques hat Lavoiſier 1774 bei der Darlegung Deſſen, was über die Beziehung der milden alkaliſchen Subſtanzen zu den ätzenden gearbeitet war, die Leiſtungen Black's zu wenig, die der Vertheidiger der früheren Irrlehre (vgl. S. 57 f.) über Verdienſt gewürdigt, um dann zu einer ſelbſtſtändigen, mit der Anſicht Black's übereinſtimmenden Entſcheidung zu gelangen. Was die von Bayen 1774 über die Reducirbarkeit des Queckſilberkalkes ohne Zuſatz einer ſ. g. phlogiſtonhaltigen Subſtanz veröffentlichten Unterſuchungen an Anhaltspunkten für das Vorſchreiten Lavoiſier's in der Erkenntniß der Beziehung der Metallkalke zu den Metallen geboten haben (daß dieſe Anhaltspunkte erhebliche waren, geht aus dem im Folgenden zu gebenden Berichte hervor), iſt von Lavoiſier niemals ſo, wie es ſich gebührte, anerkannt worden; wie bitter iſt der Vorwurf, welchen Delametherie (1809; Journal de physique, T. LXIX, p. 63) gegen Lavoiſier erhoben hat: Lavoisier voulant s'approprier la découverte de Bayen (parce qu'il n'étoit pas de l'Académie) sur la revivification du *précipité rouge*, ou oxide de mercure, sans addition de matière charbonneuse, et ce qu'il disoit contre la doctrine du phlogistique, celle de Cavendish sur la composition de l'eau, ne parla jamais de ces belles expériences. Je réclamai pour eux: il ne me l'a jamais pardonné. — Wie Lavoiſier den Arbeiten Früherer, ſofern ſie die von ihm erhaltenen Reſultate bereits ergeben hatten, Anerkennung verſagt habe, iſt hart beurtheilt worden, und Mißtrauen iſt geäußert worden ſelbſt in einzelnen Fällen, welche in ähnlicher Weiſe bei Anderen vorgekommen wohl kaum dazu Veranlaſſung gegeben hätten. Läßt man gerne, wo Dies nur angeht, die Möglichkeit günſtigerer Deutung gelten — und für mehrere der letzterwähnten Fälle kann man es —, ſo iſt dieſe doch für die Beanſpruchung anderer und wichtigerer Entdeckungen Seitens Lavoiſier's abgeſchnitten. Es iſt geradezu peinlich, zu ſehen, wie Lavoiſier öfters auch da, wo ihm die Verdienſte Anderer ganz gut bekannt ſind, einer Anerkennung derſelben entgegentritt Bergman hatte z. B. 1780 es klar eingeſehen und ausgeſprochen, daß die Metalle nicht als ſolche ſondern nur verkalkt (was er als auf Weggang des Phlogiſtons aus den Metallen beruhend betrachtete) ſich mit Säuren vereinigen und durch dieſe gelöſt werden; Lavoiſier war damit, wie Bergman dieſe Einſicht erfaßt und benutzt hatte, bekannt (ſeine bis zu 1785 veröffentlichten Abhandlungen über die Löſung der Metalle in den Säuren und über die Fäll-

sier im Vereine mit den Ergebnissen seiner eigenen Arbeiten gefügt. Mag man auch sagen, daß die Methode, welche Lavoisier zu der Berichtigung der Ansichten über die Verbrennung und damit zu der Umgestaltung des chemischen Systemes führte, die bereits für die bessere Erkenntniß eines anderen Gegenstandes von Black (vgl. S. 59 f.) benutzt gewesene war, daß nicht Lavoisier zuerst die Unzulänglichkeit früherer Versuche und Erklärungen eingesehen habe, daß Ansichten, wie er selbst sie im Beginne seiner reformatorischen Thätigkeit gehegt, schon vor ihm ausgesprochen worden waren und daß der Erfolg dieser Thätigkeit großentheils auf der Kenntniß von Thatsachen beruhte, die von Anderen entdeckt wurden: kein Anderer als Lavoisier hatte doch damals sich soviel Unabhängigkeit gewahrt, einzusehen, daß die Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge ohne Annahme des Phlogistons erklärt werden können, und zugleich die Befähigung, stufenweise zu einer besseren und dann vollständigen Erklärung zu gelangen; kein Anderer war damals, welcher die zu jener Zeit gemachten Entdeckungen so richtig zu deuten*), so sie

ungen der Metalle unter einander enthalten den Beweis dafür, zugleich mit dem Vorwurf, daß kaum Einer der hier zugleich mit Bergman genannten Chemiker über das Wesen der Verkalkung eine richtigere Vorstellung gehabt habe), aber wo er 1789 in seinem Traité de chimie darlegt, daß die Metalle sich nicht als solche sondern nur oxydirt mit Säuren vereinigen und durch diese gelöst werden, wobei eine Zersetzung der Säure oder des Wassers statt habe, erwähnt er zwar Bergman's, jedoch nur um zu sagen, daß diese einfache Wahrnehmung selbst diesem berühmten Chemiker entgangen sei. — Gewiß, was Lavoisier in der hier besprochenen Beziehung zur Last fällt, haben auch Andere verschuldet: vor ihm und nach ihm, wie denn noch die neuere Zeit der Beispiele nicht ermangelt, daß die Verdienste Anderer geflissentlich verkleinert werden; aber bei einem Manne von Lavoisier's wissenschaftlicher Größe tritt diese Art des Verfahrens doppelt bemerklich und doppelt betrübend hervor.

*) In ausgedehnterer Weise gilt für Lavoisier, was er in einem einzelnen Falle ausgesprochen hat, nach der Erwähnung, daß vielleicht alle hier von ihm in Betracht gezogenen Versuche von Priestley beansprucht werden könnten (in der Abhandlung über das Vorhandensein

zu vervollständigen und weiter zu verfolgen wußte; jedem seiner Zeitgenossen standen die von früher überkommenen und wichtige neu beigebrachte Materialien auch zur Verfügung, aber Keiner wußte mit ihnen und den selbstständig gewonnenen ein chemisches System aufzubauen, dessen Anerkennung der Ausgang für die spätere Vervollkommnung unserer Wissenschaft geworden ist. Lavoisier hat das ganze Verdienst, Dies gethan zu haben: zu der Erfassung richtiger Ansichten hat er die Geltendmachung derselben gefügt; die Reife, zu welcher er seine eigene Ansicht gebracht, hat er nach schwerem Kampf auch den Anderen, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die Chemie repräsentirten, und unserer Wissenschaft in der ganzen Art ihres Dastehens mitgetheilt. Nicht bloß danach, was er erkannte, haben wir die Größe seiner Leistung zu schätzen, sondern ein Maß für dieselbe giebt uns auch der Widerstand ab, welchen er den Chemikern seiner Zeit und namentlich allen bedeutenderen gegenüber bei dem Festhalten Derselben an der älteren Lehre zu überwinden hatte. Groß genug ist diese Leistung, der für sie versuchten Uebertreibungen nicht zu bedürfen; groß genug auch, nicht von solchen Verkleinerungen berührt zu werden, wie man sie diesen Uebertreibungen entgegengestellt findet.

Lavoisier's Eingreifen in die Chemie, und namentlich wie er an die Reform der Grundlehren derselben kam, ist manchmal in einer Weise geschildert, ich möchte sagen construirt worden, welche Dem nicht entspricht, was uns die aus jener Zeit zugekommenen Urkunden lehren. Als ein Forscher ist Lavoisier hingestellt worden, der gleichsam im vollen Bewußtsein, welche Mission er zu erfüllen habe, und von dem Irrthume

von Luft in der Salpetersäure, welche in die Memoiren der Pariser Akademie für 1776 aufgenommen ist; Oeuvres, T. II. p. 130): J'espère que, si on me reproche d'avoir emprunté des preuves des ouvrages de ce célèbre physicien, on ne me contestera pas au moins la propriété des conséquences.

der Phlogistontheorie nie befangen aufgetreten sei, Licht in die Chemie zu bringen; schon zu der Zeit, wo er zuerst Fragen behandelte, welche bis dahin dieser Theorie gemäß beantwortet wurden, seien im Wesentlichen in ihm die Ansichten festgestellt gewesen, deren Formung und Entwickelung, deren Begründung und Benutzung zur Ableitung von Schlußfolgerungen ihn in der nachfolgenden Zeit beschäftigt habe. Ich halte diese Auffassung nicht für die richtige, so wenig als die, nach welcher Lavoisier die Phlogistontheorie deßhalb unbefangen betrachtet und verworfen haben soll, weil er kein schulgerecht ausgebildeter, mit der vor ihm herrschenden Lehre ganz vertraut gemachter Chemiker gewesen sei. — Lavoisier hatte die Chemie so kennen gelernt, wie sie zu der Zeit, wo er sie studirte, in Paris dem älteren Systeme gemäß gelehrt wurde; auch er bekannte sich, wie Dies ganz natürlich war, zunächst zu den Grundsätzen desselben, und nur allmälig, wenn auch innerhalb verhältnißmäßig weniger Jahre, kam er von diesem System ab und schließlich zu einem entgegengesetzten. Ich habe schon (S. 86 f., Anmerk.) Einiges darüber mitgetheilt, wie ungleich Lavoisier's Urtheile über den Werth der Phlogistontheorie zu verschiedenen Zeiten waren; wichtig genug erscheint mir die Verfolgung der allmäligen Umgestaltung seiner Ansichten, daß ich zur Vervollständigung des bereits Gesagten zunächst den nachstehenden Ueberblick gebe, für welchen ich etwas speciellere Nachweise nicht fehlen lassen darf.

In dem Beginne seiner selbstständigen Beschäftigung mit der Chemie, 1765*), sprach Lavoisier von dem Phlogiston, das in den Kohlen oder in dem öligen Destillationsproducte des Holzes enthalten sei und sich mit Vitriolsäure zu Schwefel vereinige, ohne einen Zweifel an der Existenz jenes Grundbestand-

*) In seiner ersten vor der Pariser Akademie gelesenen, 1768 veröffentlichten Abhandlung, welche die Analyse des Gypses zum Gegenstande hat (Oeuvres, T. III, p. 124).

theiles zu äußern. 1772*) schien ihm allerdings die Natur Dessen, was man Phlogiston nenne, noch nicht als ganz genügend erkannt, aber Nichts findet sich hier gesagt, was als eine auch nur indirecte Bestreitung der Existenz des Phlogistons gedeutet werden könnte, und ebenso wenig ist Dies der Fall für die Notiz, welche er später als die Aufstellung seiner neuen Verbrennungstheorie einleitend betrachtet hat**). Noch 1774***) hielt er es bei der Besprechung der Entwickelung eines Gases bei der Reduction eines Metallkalkes mittelst Kohle für möglich, daß die letztere dem Metalle das bei der Verkalkung verlorene Princip der Brennbarkeit wiedergebe, während sie gleichzeitig einer in dem Metallkalke fixirten Substanz das Princip zuführe, welches die Annahme des Gaszustandes für dieselbe bedinge; und er betonte damals ausdrücklich, daß diese Betrachtungsweise wohl mit Stahl's Vorstellungen verträglich sei. Selbst 1775****)

*) In der Abhandlung über das Elementarfeuer, welche Bemerkungen über Versuche enthält, die man mittelst Brennspiegel ausführen könne (Oeuvres, T. III, p. 262).

**) Ich meine die 1772 an die Pariser Akademie gemachte Mittheilung, daß Schwefel und Phosphor bei dem Verbrennen an Gewicht zunehmen in Folge der Absorption von Luft, und daß Luftabsorption auch bei der Verkalkung von Metallen die Ursache der stattfindenden Gewichtszunahme sei (Oeuvres, T. III, p. 103). Wenn Lavoisier an dem Ende seiner Laufbahn (in einer wohl um 1792 geschriebenen historischen Darlegung bezüglich der Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle, welche erst nach seinem Tode veröffentlicht wurde) unter Bezugnahme auf jene Mittheilung sagt (Oeuvres, T. II, p. 104): Il est aisé de voir que j'avais conçu, dès 1772, tout l'ensemble du système que j'ai publié depuis sur la combustion, so trifft Dies, sofern das neue System die Annahme des Phlogistons geradezu verwarf, nach dem oben Erinnerten nicht ganz zu.

***) In den Opuscules physiques et chymiques (Oeuvres, T. I, p. 612).

****) In der Abhandlung über die Natur der Substanz, welche sich mit den Metallen bei ihrer Verkalkung vereinigt: Rozier's Journal de physique (o. Observations sur la physique, sur l'histoire naturelle etc.), T. V, p. 429 ss. (Maiheft 1775). In der späteren Redaction dieser Abhandlung, wie dieselbe in die Memoiren der Pariser Akademie für 1775 aufgenommen ist, findet sich allerdings nicht mehr alles Das, was in der ursprünglichen die Anerkennung des Phlogistons bezeugte.

ſprach er noch von dem Phlogiſton und von phlogiſtonhaltigen Körpern in derſelben Weiſe, wie ſeine an die Exiſtenz jenes Stoffes glaubenden Zeitgenoſſen. 1776*) äußerte er ſich, daß man für die Erklärung gewiſſer Thatſachen (die Reduction des mittelſt Salpeterſäure verkalkten Queckſilbers durch Erhitzen ohne Zuſatz) nach der Phlogiſtontheorie dem Phlogiſton andere Eigenſchaften beilegen müſſe, als Dies Stahl gethan habe; 1777**) kündigte er der Pariſer Akademie an, er ſtehe auf dem Punkte, durch eine Reihe von Verſuchen die Lehre Stahl's von dem Phlogiſton zu bekämpfen, und in denſelben Jahre legte er***) der Akademie ſeine Theorie der Verbrennung als eine neue, der von Stahl direct entgegengeſetzte vor, und machte er geltend, daß das Phlogiſton nur etwas Angenommenes, nicht etwas Nachgewieſenes ſei: Etwas, deſſen Annahme durch ſeine neue Theorie, welche er nur als eine wahrſcheinlichere Hypotheſe gebe, entbehrlich werde. In einem 1780 vor der Akademie geleſenen Aufſatz****) erkannte Lavoiſier an, daß auch die Vertheidiger der Phlogiſtontheorie für die bei Einwirkung der Salpeterſäure auf Phosphor ſtatthabenden Vorgänge eine, wie er ſagte, ſehr plauſibele Erklärung geben könnten, welche aber unbewieſene Annahmen bezüglich des Gehaltes verſchiedener Körper an Phlogiſton zu machen habe, und wiederum beſchränkte er ausdrücklich Das, was man von ſeiner eigenen neuen Theorie erwarten dürfe, darauf, daß ſie ohne Annahme des Phlogiſtons die chemiſchen Vorgänge erklären könne. Aber nachdem Lavoiſier mit der Zuſammenſetzung des Waſſers bekannt geworden

*) In ſeiner Abhandlung über die Exiſtenz von Luft in der Salpeterſäure (Oeuvres, T. II, p. 137 s.)

**) In ſeiner Abhandlung über die Verbrennung der Kerzen in atmoſphäriſcher und in eminent athembarer Luft (Oeuvres, T. II, p. 190).

***) In ſeiner Abhandlung über die Verbrennung im Allgemeinen (Oeuvres, T. II, p. 225).

****) In der im März 1780 vor der Akademie geleſenen, in die Memoiren derſelben für dieſes Jahr aufgenommenen Abhandlung über ein eigenthümliches Verfahren, den Phosphor ohne Verbrennung zu Phosphorſäure umzuwandeln (Oeuvres, T. II, p. 281 s.)

war, nahmen seine Angriffe gegen die Phlogistontheorie einen anderen Character an. In einer Abhandlung, welche nicht vor 1783 geschrieben ist*), sprach er davon, daß er in den seit einigen Jahren der Pariser Akademie gemachten Mittheilungen das Wort Phlogiston kein einziges Mal gebraucht habe: deßhalb nicht, weil das Phlogiston etwas ganz Hypothetisches sei, dessen Annahme in der Chemie dieser nicht zum Vortheil gereicht, sie vielmehr weniger verständlich gemacht habe; und er kündigte hier an, in der Folge werde er auf jede Art zu zeigen suchen, daß die Existenz des Phlogistons nicht erwiesen sei und man der Annahme desselben entbehren könne; doch sei, was er hierüber zu sagen habe, noch nicht zur Reife gediehen. Einen stärkeren Angriff gegen das Phlogiston führte er bald nachher aus**): er bekämpfte jetzt die Annahme des Phlogistons als eine, die für die Chemie geradezu verderblich gewesen sei, und wenn er auch Stahl noch zugestand, daß Derselbe die Analogie zwischen Verkalkungs- und eigentlichen Verbrennungsvorgängen erkannt und die Uebertragung der Verbrennlichkeit von einem Körper auf einen anderen entdeckt habe, so wies er doch in ausführlichster und schärfster Kritik die von Stahl gegebene, von den Nachfolgern Desselben ausgebildete Phlogistontheorie als eine solche nach, die einerseits eine ungerechtfertigte Annahme mache und andererseits eine genügende Erklärung der Thatsachen nicht zu geben vermöge; gegen die neu aufgestellte, von der Annahme des Phlogistons ganz absehende Verbrennungstheorie sei die ältere aufzugeben. Und zu dieser Zeit konnte Lavoisier bereits da-

*) Allgemeine Betrachtungen über die Auflösung der Metalle in Säuren. Die Abhandlung (Oeuvres, T. II, p. 509 ss.) erschien in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782, welche jedoch erst 1785 veröffentlicht wurden; in dieser Abhandlung wird auf die Zusammensetzung des Wassers, welche Lavoisier erst 1783 bekannt wurde, bereits Bezug genommen.

**) In seinen Erwägungen über das Phlogiston (Oeuvres, T. II, p. 623 ss.). Diese Abhandlung ist in die Memoiren der Pariser Akademie für 1783 aufgenommen, welche 1786 veröffentlicht wurden.

von sprechen, daß diese seine neuen Ansichten mehr und mehr an Verbreitung und Zustimmung gewinnen.

Wie sich durch einzelne Arbeiten Lavoisier's und das Eingreifen der Entdeckungen Anderer dieser Umschwung der Ansichten bei dem Ersteren, bei seinen Zeitgenossen vollzog, haben wir nach diesem vorläufigen Ueberblick jetzt genauer zu betrachten, und zwar ist hier, selbst auf die Gefahr einiger Weitläufigkeit hin, eine eingehendere Berichterstattung nothwendig, soll klarer hervortreten, wie in jener für die Geschichte unserer Wissenschaft so denkwürdigen Zeit Lavoisier in der Erkenntniß der chemischen Erscheinungen vorschritt und welche Beihülfe ihm durch die Arbeiten Anderer gewährt wurde*).

*) Bei der Besprechung der Arbeiten Lavoisier's kommt selbstverständlich die Zeit, zu welcher jede einzelne in die Entwickelung der Chemie eingriff, erheblichst in Betracht. Seine Abhandlungen sind größtentheils durch Mittheilung an die Pariser Akademie und durch Veröffentlichung in den Memoiren derselben bekannt geworden; es ist zu beachten, daß der Jahrgang dieser Memoiren, in welchem eine Abhandlung steht, keineswegs als das Jahr der Veröffentlichung oder auch nur der Abfassung derselben angebend zu betrachten ist. Die Memoiren wurden damals um mehrere Jahre (bis zu vier Jahren) verspätet veröffentlicht, aber was namentlich verwirrend gewirkt hat, ist, daß sehr häufig in die Sammlung, welche als die Abhandlungen eines gewissen Jahres enthaltend bezeichnet ist, auch solche aufgenommen sind, die in der Zwischenzeit umgearbeitet oder selbst erst beträchtlich viel später geschrieben worden waren, und zwar ohne daß die dafür nöthigen Angaben gewahrt wären, ersehen zu lassen, wann eine Abhandlung der Akademie vorgelegt worden wäre, oder was die erste Vorlage enthalten und was spätere Redaction zugefügt oder abgeändert habe. Einzelne Notizen, anderswo erschienene Mittheilungen, namentlich aber der Inhalt selbst geben in mehreren Fällen einige Auskunft (aber keineswegs immer genügende) oder Anhaltspunkte zu Vermuthungen; öfters läßt sich ersehen, daß eine Abhandlung einer späteren Zeit erst angehört, als der sie enthaltende Jahrgang der Memoiren es erwarten läßt, während ich mich für die hier in Betracht kommenden Arbeiten kaum einer erinnere, welche etwa einem späteren Jahrgange der Memoiren zugewiesen worden wäre. — Wo es hier auf genaueren Nachweis von Aussprüchen Lavoisier's ankommt, habe ich nach der Ausgabe seiner Werke, welche von 1862 an zu Paris erschienen ist, citirt.

Lavoisier begann seine chemische Thätigkeit mit einigen Arbeiten, welche zu der Reform der Chemie in keiner näheren Beziehung stehen. Weder nach dem Gegenstande noch nach der in Anwendung gebrachten Methode hängt die Untersuchung über die Zusammensetzung des Gypses (1765 der Pariser Akademie vorgelegt, 1768 veröffentlicht) mit Dem zusammen, was er später so Großes geleistet hat. Dieses knüpft auch an seine, in den Memoiren der Pariser Akademie für 1770 veröffentlichte Untersuchung über die Natur des Wassers und die Versuche, welche die Umwandlung desselben in Erde beweisen sollen (vgl. S. 114), was den Gegenstand betrifft, noch nicht an, aber die Methode, deren er sich später mit so vielem Erfolge bediente, findet sich hier bereits angewendet: auf chemische Fragen die Wage die Antwort geben zu lassen. Daß Das, was in das Wasser bei dem Erhitzen desselben in Glasgefäßen übergeht und dann nach dem Eindampfen als erdiger Rückstand erhalten wird, nicht durch eine Umwandlung des Wassers in Erde entstanden sondern dem Glas entzogen ist, zeigte Lavoisier nicht durch die qualitative Feststellung der Identität Dessen, was hier als s. g. Erde zum Vorschein kommt, mit dem in der Glassubstanz Enthaltenen*), sondern durch den Nachweis, daß bei längerem Erhitzen von Wasser in einem dicht verschlossenen Glasgefäße das Gewicht des Ganzen sich nicht ändert, das Glasgefäß selbst aber dann einen Gewichtsverlust erlitten hat, welcher innerhalb der Versuchsfehler dem Gewichte des nun aus dem Wasser als s. g. Erde zu Erhaltenden entspricht.

Die Arbeiten Lavoisier's, welche auf die Lehre von der Verbrennung directen Bezug haben, beginnen 1772. Im November dieses Jahres hinterlegte er bei der Pariser Akademie eine, im Mai des folgenden Jahres eröffnete Notiz, in welcher

*) Scheele entschied einige Jahre später die Streitfrage in dieser Weise in demselben Sinne wie Lavoisier; der Letztere bekannte, daß seine Versuche zur Feststellung, welcher Art das aus dem Wasser in der angegebenen Weise erhaltene Erdige sei, resultatlos geblieben seien.

er angab, wenige Tage vorher entdeckt zu haben, daß der Schwefel bei dem Verbrennen an Gewicht nicht abſondern zunehme (ein gewiſſes Gewicht Schwefel gebe, abgeſehen von der Feuchtigkeit der Luft, ein größeres Gewicht Vitriolſäure) und für den Phosphor Daſſelbe ſtatthabe; die Gewichtszunahme beruhe hier darauf, daß eine ſehr große Menge Luft bei der Verbrennung fixirt werde und ſich mit den Dämpfen vereinige. Dieſe Entdeckung habe ihn vermuthen laſſen, daß Das, was er für den Schwefel und den Phosphor feſtgeſtellt habe, auch bei allen Körpern ſtattfinden könne, deren Gewicht durch Verbrennung oder Verkalkung vergrößert werde, und er habe ſich überzeugt, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle auf derſelben Urſache beruhe: bei der Reduction von Bleiglätte entwickele ſich eine ſehr beträchtliche Menge Luft. Dieſe Entdeckung glaube er als eine der intereſſanteſten ſeit Stahl gemachten ſich ſichern zu ſollen.

Speciellere Angaben über die Verſuche, von welchen er in dieſer Notiz ſpricht, machte Lavoiſier damals nicht. Zu näherer Verknüpfung mit dem hier in Angriff genommenen Problem ſtand auch nicht die von ihm bald nachher gemachte Mittheilung über Verſuche*), welche die Verbrennung des Diamantes und die Bildung von fixer Luft (Kohlenſäure) bei derſelben zum Gegenſtande haben. — Auf die Verbrennung und Verkalkung Bezügliches findet ſich zunächſt in dem Werke, welches Lavoiſier unter dem Titel: Opuscules physiques et chymiques 1774 veröffentlichte, das aber bereits gegen das Ende des Jahres 1773 der Pariſer Akademie zur Beurtheilung vorgelegt war. Der erſte Theil dieſes Werkes enthält eine hiſtoriſche Darlegung der Arbeiten über die Entwickelung luftförmiger Körper bei der Verbrennung, der Gährung und dem Aufbrauſen; der zweite bringt neue Unterſuchungen über die Exiſtenz einer in einigen Subſtanzen fixirten elaſtiſchen (d. i. der Annahme der Luftform fäh-

*) Sie ſind 1773 angeſtellt; die Abhandlung iſt in die Memoiren der Pariſer Akademie für 1772 aufgenommen.

igen) Flüſſigkeit und über die Erſcheinungen, welche aus der Entwickelung oder Firirung derſelben reſultiren.

Dieſe neuen Unterſuchungen haben zunächſt als Gegenſtand die Exiſtenz einer ſolchen elaſtiſchen Flüſſigkeit in Kalk und Alkalien, und im Zuſammenhange hiermit die Beziehungen zwiſchen den alkaliſchen Subſtanzen in dem ätzenden und in dem ſ. g. milden Zuſtand; ſie beſtätigen, was Black hierüber gelehrt hatte. Dann wendet ſich Lavoiſier zu der Beſprechung der Vereinigung der in dem Kalk und den Alkalien enthaltenen elaſtiſchen Flüſſigkeit mit den metalliſchen Subſtanzen durch Fällung; er kündigt an, daß er auf Grund zahlreicher Verſuche glaube, dieſe Luftart ſei einer ſolchen Vereinigung fähig und ſie ſei zum großen Theile das Princip, welches für die metalliſchen Niederſchläge die Gewichtszunahme verurſache, den Metallen den Glanz nehme und ſie zu Kalken umwandele. Er beſchreibt Verſuche über die Fällung von Metalllöſungen, welche bekannte Gewichte Metall (Queckſilber oder Eiſen) enthielten, mittelſt Kreide oder Aetzkalk; die Niederſchläge wogen mehr als das Metall, und die Gewichtszunahme war größer bei der Fällung mit Kreide als bei der mit Aetzkalk; als Urſache betrachtet er das Zutreten der in der Kreide in reichlicherer Menge, in dem Aetzkalk immer noch wenn auch in geringerer Menge enthaltenen elaſtiſchen Flüſſigkeit. Dieſes Reſultat veranlaßt ihn zu weiterer Beſchäftigung mit der Frage, ob und wie die Metalle ſich mit einer elaſtiſchen Flüſſigkeit vereinigen können. Er vermuthet, daß die Luft der Atmoſphäre oder eine in derſelben enthaltene elaſtiſche Flüſſigkeit fähig ſei, ſich mit den Metallen zu verbinden, und daß auf dem Zutreten dieſer Subſtanz zu den Metallen die Verkalkungsvorgänge und namentlich die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beruhen. Aeltere Erfahrungen über die Nothwendigkeit des Luftzutritts bei der Verkalkung, ältere Angaben, daß bei der Reduction von Metallkalken ein Aufbrauſen bemerkbar ſei, beſtärken ihn in dieſer Vermuthung, welche er nun durch eigene Verſuche außer Zweifel zu ſtellen ſucht. Er conſtatirt durch dieſe, daß die Reduction von Mennige durch Erhitzen mit

Kohle in der That unter Entwickelung elastischer Flüssigkeit vor sich geht; ferner, daß die letztere nicht aus der angewendeten Kohle stammen könne (er ermittelte, daß das Gewicht der wirklich zur Reduction verbrauchten Kohle viel weniger betrage, als das Gewicht der entwickelten elastischen Flüssigkeit, letzteres Gewicht niedrigst angeschlagen; ferner, daß Kohle für sich selbst noch stärker erhitzt keine in Betracht kommende Menge solcher Flüssigkeit entwickelt). Diese Resultate zusammen mit einer älteren Angabe, daß Mennige für sich erhitzt nur sehr wenig Luft ausgebe, lassen Lavoisier schließen, daß die bei der Reduction entwickelte elastische Flüssigkeit aus der Vereinigung der Kohle mit der Mennige resultire, und er fragt sich jetzt, ob die zur Metallreduction angewendeten kohligen Substanzen wirklich, so wie es die Stahl'sche Schule denke, den Metallen das bei der Verkalkung verlorene Phlogiston wiedergeben oder ob sie in die Zusammensetzung der elastischen Flüssigkeit eintreten. Hierüber könne seiner Ansicht nach die Wissenschaft bei ihrem dermaligen Zustande noch nicht entscheiden; aber wenn jede elastische Flüssigkeit die Verbindung eines festen oder flüssigen Körpers mit einem brennbaren Princip oder vielleicht mit der reinen Feuermaterie sei und auf dieser Verbindung der elastisch-flüssige Zustand beruhe, so könne eine reducirende Substanz wesentlich in der Art wirken, daß sie dem in dem Metalle fixirten Theil einer elastischen Flüssigkeit das zur Annahme des elastisch-flüssigen Zustandes nöthige Phlogiston oder die Feuermaterie wiedergebe; und wenn auch von Stahl's Lehre abweichend sei diese Ansicht doch vielleicht mit derselben verträglich, sofern dann die Kohle bei der Reduction von Metallkalken einerseits diesen das Phlogiston zutreten lasse, welches bei der Verkalkung des Metalles ausgetreten sei, andererseits Dem, was der Metallkalk noch fixirt enthalte, das die Annahme des elastisch-flüssigen Zustandes Bedingende zuführe. Aber über einen so schwierigen Gegenstand könne man sich nur mit größter Behutsamkeit aussprechen, und nur die Zeit und die Erfahrung können die Meinungen darüber zu festeren werden lassen. — Lavoisier be-

schreibt dann noch mehrere Versuche über die Verkalkung von Blei und Zinn in abgesperrten Volumen Luft; die hierbei rückständig bleibende Luft findet er von der bei den vorbesprochenen Metallreductionen (mittelst Kohle) sich entwickelnden verschieden. Als Resultate dieser Versuche spricht er aus, daß die Verkalkung in abgeschlossenen Räumen weniger leicht vor sich gehe als an freier Luft; daß die Verkalkung dann selbst Grenzen habe, über welche sie, innerhalb einer und derselben Luftmenge, nicht hinausgebracht werden könne; daß in dem Maße, wie die Verkalkung vor sich gehe, die Luft Volumverminderung erleide und die letztere nahezu der Gewichtszunahme des Metalles proportional sei; daß Dies einen weiteren Beweis dafür abgebe, daß bei der Verkalkung der Metalle eine elastische Flüssigkeit denselben zutrete und die Fixirung der letzteren die Ursache der Gewichtszunahme sei; daß mehrere Umstände dafür zu sprechen scheinen, daß nicht die ganze Luft, welche wir athmen, dazu geeignet sei, in die Zusammensetzung der Metallkalke einzugehen, sondern daß eine besondere elastische Flüssigkeit der Luft beigemischt sei und daß nach der Entziehung derselben aus abgesperrter Luft Verkalkung nicht mehr statthaben könne. Die Möglichkeit einer Verkalkung in dichtgeschlossenen luftleeren Gefäßen wird indeß von Lavoisier noch nicht geläugnet, wohl aber bemerkt, daß diese dann ohne Gewichtsvermehrung und somit unter ganz anderen Umständen als bei der Verkalkung an der Luft statthaben müsse; eine solche Verkalkung sei vielleicht ein einfaches Austreten von Phlogiston aus dem Metall in dem Sinne Stahl's. Lavoisier erwähnt noch anhangsweise, daß er bei der Anstellung der so eben besprochenen Versuche früher schon von Priestley beschriebene über die Verkalkung der Metalle in abgesperrten Lufträumen nicht gekannt habe, welche gleichfalls Volumverminderung der Luft ergeben hatten; wenn die Verminderung bei diesen letzteren Versuchen bis zu $^1/_5$ und selbst bis zu $^1/_4$ des ursprünglichen Luftvolums, bei seinen eigenen höchstens $^1/_{16}$ betragen habe, so könne Dies vermuthen lassen, daß die fixirbare Substanz in der Luft zu verschiedenen Zeiten

oder an verschiedenen Orten in ungleicher Menge vorhanden sei: in größerer Menge vielleicht innerhalb bewohnter Orte als da, wo die Luft sich fortwährend erneuere. — Fernere Versuche bezwecken die Untersuchung der bei dem Aufbrausen und bei Metallreductionen (mittelst Kohle) entwickelten elastischen Flüssigkeit. Die Schlußfolgerungen, zu welchen Lavoisier kommt, sind: diese beiden elastischen Flüssigkeiten seien fast identisch, namentlich sich gegen Kalkwasser, in der Wirkung auf brennende Körper und auf Thiere gleich verhaltend; die eine wie die andere dieser beiden elastischen Flüssigkeiten bestehe aus einem durch Wasser oder Kalk aufnehmbaren und einem anderen viel schwieriger zu fixirenden Theile, welcher letztere in gewissem Grade das Athmen unterhalten könne und seiner Natur nach der atmosphärischen Luft nahe zu kommen scheine, und dieser letztere Theil sei in etwas beträchtlicherer Menge in der bei Metallreductionen entwickelten elastischen Flüssigkeit als in der aus Kreide entwickelten enthalten; der fixirbare Theil der elastischen Flüssigkeit sei das für die Thiere eigentlich Schädliche; es sei endlich noch nicht zu entscheiden, ob der fixirbare Theil der bei dem Aufbrausen und bei Reductionen sich entwickelnden elastischen Flüssigkeit etwas von der Luft wesentlich Verschiedenes oder Luft selbst sei, welcher Etwas zugefügt oder entzogen worden. — Andere Versuche, welche Lavoisier noch mittheilt, betreffen die Verbrennung des Phosphors und die Bildung der Phosphorsäure. Sie ergaben eine Verminderung des Volumes der Luft, in welcher Phosphor verbrennt; in mit Quecksilber abgesperrter Luft betrug diese Verminderung des Volumes nahezu $\frac{1}{6}$ des letzteren. Dafür wog das Verbrennungsproduct mehr als der angewendete Phosphor, und eine Vergleichung der Gewichtszunahme des letzteren mit dem Volum, um welches das der Luft sich vermindert hatte, ließ Lavoisier schließen, daß das specifische Gewicht der absorbirten elastischen Flüssigkeit nahezu um $\frac{1}{4}$ größer sei als das der gemeinen Luft. Er hielt es für denkbar, daß der Wassergehalt der Luft das die Verbrennung Unterhaltende sei, und prüfte, ob Erneuerung dieses Wassergehaltes

die Luft zu weiterer Unterhaltung der Verbrennung des Phosphors befähige. Er kam zu dem Resultate, der größte Theil des bei der Verbrennung des Phosphors von diesem Absorbirten sei eine von dem Wasser verschiedene Substanz und auf der Absorption dieser Substanz beruhe größtentheils die Gewichtszunahme des Phosphors, die Volumverminderung der Luft bei dem Verbrennen des ersteren. — Endlich werden noch Versuche beschrieben, nach welchen Phosphor und Schwefel im leeren Raume nicht verbrannt werden können, und Untersuchungen über die Luft mitgetheilt, in welcher Phosphor gebrannt hatte: diese unterhielt nicht das Athmen, nicht die Verbrennung, und erhielt die Fähigkeit dazu auch nicht durch Mischen mit der bei dem Aufbrausen sich entwickelnden elastischen Flüssigkeit.

Was Lavoisier in jener Notiz vom Jahre 1772, was er in dem vorbesprochenen, 1773 verfaßten Werke über Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge mitgetheilt hatte, leitet die später von ihm durchgeführte Reform der Theorie dieser Vorgänge ein. Ich habe hier nicht auf Einzelnheiten einzugehen, in wiefern von Lavoisier als neu betrachtete Beobachtungen es nicht waren und einzelne Aussprüche von ihm sich bereits von früheren Forschern in ähnlicher Weise geäußert finden, und auch nicht darauf, ob Versuche von Zeitgenossen: gerade die Priestley's mit welchen Lavoisier erst nach der Anstellung ähnlicher eigener bekannt geworden zu sein angiebt, den Schlußfolgerungen mit zu Grunde liegen, welche als aus den letzteren zu ziehende von ihm hingestellt sind; eine solche Zusammenfassung hierher gehöriger Beobachtungen mit solchen Schlußfolgerungen hatte jedenfalls noch Keiner gegeben. Aber wichtig für die Verfolgung, wie Lavoisier's Ansichten sich entwickelten und an Richtigkeit und Schärfe stetig gewannen, ist die Beachtung, daß Lavoisier damals verschiedene Luftarten, welche in starre Verbindungen eingehen können, noch kaum unterschied; man würde wohl Unrecht haben, das, was er allgemein als fixirbare oder fixirte elastische Flüssigkeit bezeichnet, in seinem Sinne als durchweg mit Dem identisch erklären zu wollen, was damals als fixe Luft be-

nannt war, aber in einzelnen Aussprüchen giebt sich in der That zu erkennen, daß er Wirkungen, die später als dem Sauerstoff angehörig erkannt wurden, zu jener Zeit der fixen Luft zuzuschreiben geneigt war, während andererseits das Vorhandensein der Keime einer besseren Einsicht in den Resultaten seiner Versuche ebenso bestimmt sich ergiebt, wie, daß sie damals auch für ihn noch nicht zu weiterer Entwickelung gekommen waren. Daß Beides der Fall ist, geht aus dem vorstehenden Bericht über den Inhalt der Opuscules physiques et chymiques, so weit derselbe hierher gehört, hervor, und wenn ich diesen Bericht etwas ausführlicher gegeben habe, so ist es deßhalb, weil ich in kürzerer Weise nicht eine genügend klare Darlegung der Stufe der Erkenntniß, zu welcher Lavoisier bis zum Jahre 1774 gekommen war, zu geben wüßte.

Dieses letztere Jahr brachte Vieles, was für die Lehre von der Verbrennung und von den Beziehungen zwischen den Metallen und den Metallkalken von höchster Wichtigkeit war.

Frühe im Jahre 1774 begann im Journal de physique die Veröffentlichung einer Reihe von Untersuchungen Bayen's über einige Quecksilberniederschläge. In der ersten derselben (Februar 1774) besprach Bayen, daß die aus Quecksilberlösungen durch alkalische Substanzen gefällten Niederschläge, in welchen ihm übrigens ein Rückhalt an der Säure der Lösung und an dem Fällungsmittel nicht entging, mit etwas Schwefel gemischt bei dem Erhitzen detoniren, auch bei Abwesenheit von Salpetersäure, wie er für den von ihm als reinsten Quecksilberkalk betrachteten, aus Sublimatlösung durch Kalkwasser gefällten Niederschlag fand; was ihn besonders überraschte, war, daß alle diese Niederschläge ohne Zusatz reducirt werden können, und er bemerkte, daß hierbei das Gewicht derselben abnimmt. — Bald nachher (April 1774) ging er etwas näher darauf ein, daß diese Niederschläge mehr wiegen als das in ihnen enthaltene Quecksilber; es beruhe dies auf dem Rückhalt an Säure und Fällungsmittel,

aber auch auf derselben Ursache, welche die Umwandlung eines Metalles in den Kalk desselben bedinge, nämlich auf der Fixirung einer elastischen Flüssigkeit. Der durch Fällung erhaltene Quecksilberkalk entwickelte in der That bei der Reduction durch Erhitzen mit Kohle, wobei ein Theil der letzteren verschwand, eine elastische Flüssigkeit, welche durch Wasser absorbirt wurde; Bayen meinte, Phlogiston aus der Kohle könne in die Zusammensetzung des Metalles eingehen, oder in die der elastischen Flüssigkeit, oder an die Stelle der letzteren in dem Metallkalke treten. Aber bei dem Erhitzen von solchem Quecksilberkalk ohne Zusatz hatte auch Reduction des Metalles und Entwickelung einer elastischen Flüssigkeit statt, und Bayen sagte sich darauf von der Sprachweise der Stahl'schen Schule los, welche letztere zu einer Einschränkung der Lehre von dem Phlogiston genöthigt sei, oder die von ihm untersuchten Quecksilberniederschläge nicht als wahre Metallkalke betrachten dürfe, oder zugestehen müsse, daß es Metallkalke gebe, welche ohne Mitwirkung von Phlogiston reducirbar seien. Bezüglich der Natur der bei dem Erhitzen des Quecksilberkaltes ohne Zusatz erhaltenen Luft kam Bayen nicht zu einem bestimmten Resultat; er betrachtete sie als ein salziges zusammengesetztes Wesen, und seine Versuche ließen ihn schließen, daß sie specifisch schwerer sein möge als die atmosphärische Luft, aber keine der für den Sauerstoff charakteristischen Eigenschaften hat er für sie angegeben*); mit Entschiedenheit

*) Auch in den später (1775) veröffentlichten Fortsetzungen seiner Untersuchungen über die Quecksilberniederschläge hat Bayen nicht die eigenthümliche Natur dieser Luftart erkannt. Hier hat er die Gewichtszunahme ermittelt, welche Quecksilber bei der Umwandlung in rothen Präcipitat durch Lösen in Salpetersäure und Erhitzen bis zum Austreiben aller Säure erfährt; hier die Entwickelung von Luft auch aus solchem Präcipitat, welcher durch Erhitzen von Quecksilber bei Luftzutritt dargestellt war, bei der Reduction desselben durch Erhitzen constatirt. Hier widersprach er der Phlogistontheorie mit größter Bestimmtheit, betrachtete er die Verkalkung der Metalle als beruhend auf der Aufnahme von Etwas aus der Luft, betonte er die Nothwendigkeit, die Eigenschaften der bei der Reduction von Quecksilberkalk sich entwickelnden Luft zu untersuchen, ohne aber es zu thun und zu entdecken, daß diese Luftart die Verbrennung besser unterhält als die gemeine Luft.

ſprach er jedoch als aus ſeinen Verſuchen ſich ergebend aus, die Verkalkung des Queckſilbers beruhe nicht auf dem Austreten von Phlogiſton aus dem Metall, ſondern auf der Vereinigung des letzteren mit einer elaſtiſchen Flüſſigkeit, welche auch die Urſache des größeren Gewichtes des Kalkes ſei.

Zu der Zeit, in welcher dieſe Reſultate Bayen's die Lehre von dem Phlogiſton erſchütterten, wurden auch ſonſt noch Angriffe gegen dieſelbe nicht zurückgehalten. Buffon ſprach ſich damals in ſeiner Einleitung in die Mineralogie geringſchätzig über dieſelbe aus und meinte, das Phlogiſton exiſtire eher in den Vorſtellungen der Chemiker als in der Natur. Namentlich aber brachte das Journal de physique (März 1774) ohne Nennung des Verfaſſers einen ſchneidigen und von guter Bekanntſchaft mit chemiſchen Vorgängen zeugenden Aufſatz über das Phlogiſton, in welchem die Lehre von demſelben geradezu als auf Irrthümern in den Vorausſetzungen und Definitionen beruhend hingeſtellt wurde; Bezug genommen wurde hier auch darauf, daß gewiſſe Metallkalke, z. B. der des Queckſilbers (von welchem Kalk allerdings ſchon vor Bayen angegeben worden war, daß er durch Erhitzen für ſich wieder zu metalliſchem Queckſilber wird), ohne irgend welchen Zuſatz von brennbarer Subſtanz reducirt werden können; neben vielen richtigen Bemerkungen finden ſich hier auch unrichtige; die Verbrennung beruhe wohl auf der Vereinigung des brennenden Körpers mit Etwas aus der Atmoſphäre, und dieſes Etwas ſei der wäſſerige Beſtandtheil der letzteren.

Aber auch dieſes Etwas, welches die Verbrennungen zu unterhalten vermag, wurde jetzt iſolirt und für es dieſes Vermögen erkannt. Wie von Bayen war vor ihm bereits von Anderen die Luftart, welche wir als Sauerſtoffgas bezeichnen, dargeſtellt worden, ohne daß ihre Eigenthümlichkeit beachtet worden wäre; Hales hatte 1727 angegeben, daß bei dem Erhitzen von Mennige Luft entwickelt wird, Prieſtley 1772, daß er ſchon vor einem Jahre aus Salpeter durch Erhitzen Luft entwickelt habe, von welcher er bemerkte, daß in ihr die Verbrennung ſo gut

als in gemeiner, ja sogar mit vergrößerter Flamme vor sich geht. Am 1. August 1774 stellte Priestley durch Erhitzen von rothem Queckſilberpräcipitat eine Luftart dar, welche durch Waſſer nicht abſorbirt wurde und deren eminentes Vermögen, die Verbrennung zu unterhalten, ihn überraſchte. Ohne ſofort die ganze Tragweite dieſer Entdeckung auch nur zu ahnen, beſchäftigte er ſich doch mit der Unterſuchung dieſer Luftart weiter; er fand, daß ſie auch aus reinem (ſalpeterſäurefreiem) rothem Präcipitat erhalten wird und aus Mennige, und kam zu der Vermuthung, die Fähigkeit der genannten Subſtanzen, dieſe Luftart zu liefern, möge auf der Aufnahme von Etwas aus der Atmoſphäre bei ihrer Bereitung beruhen.

So weit mit der neuen Luftart bekannt*) kam Prieſtley nach Paris, wo er im October 1774 Lavoiſier von dieſen Ergebniſſen ſeiner Verſuche ſelbſt in Kenntniß ſetzte; er hat bald nachher dieſer ſeiner Mittheilungen an Lavoiſier erwähnt und noch am ſpäten Abend ſeines Lebens unter Angabe von Einzelnheiten an dieſelben erinnert. — Eine Bezugnahme auf dieſe Mittheilung oder auf die vorher veröffentlichten Reſultate von Bayen's Arbeiten findet ſich nicht in der von Lavoiſier vor der Pariſer Akademie im November 1774 geleſenen Abhandlung über die Verkalkung des Zinns in geſchloſſenen Gefäßen und über die Urſache der Gewichtszunahme, welche dieſes Metall hierbei erlangt. Nach der Erinnerung an ſeine kurz vorher (vgl. S. 154 f.) gezogene Schlußfolgerung, daß bei der Verkalkung der Metalle ein Theil der Luft oder eine in ihr enthaltene Subſtanz ſich mit denſelben vereinige und hierauf die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beruhe, bemerkt er, daß hiermit die von Boyle angegebenen Reſultate im Widerſpruche ſtehen. Letzterer hatte 1673 Verſuche beſchrieben, welche ihm die

*) Welche Reſultate dieſe Luftart mit dem S. 63 beſprochenen Luftgüte-Meſſer, dem Salpetergas, ergebe und daß ſie das Athmen in beſſerer Weiſe als gemeine Luft unterhalte, unterſuchte Prieſtley erſt 1775.

Wägbarkeit der Feuermaterie zu beweisen schienen; namentlich Versuche, bei welchen er Blei und Zinn in zugeschmolzenen Glasgefäßen erhitzte und nach dem Oeffnen der letzteren das theilweise verkalkte Metall schwerer fand als das ursprünglich angewendete, ließen es ihn als unzweifelhaft betrachten, daß Feuermaterie durch das Glas gedrungen sei und sich in dem verkalkten Metall, das Gewicht desselben vergrößernd, fixirt habe*). Lavoisier stellte ähnliche Versuche an, aber unter Vervollständigung der Wägungen. Mit einer abgewogenen Menge Blei oder Zinn beschickte, dann zugeschmolzene Glasgefäße wurden längere Zeit bis über den Schmelzpunkt des Metalles erhitzt, von welchem letzteren dabei ein Theil verkalkt wurde: ein um so größerer im Allgemeinen, je geräumiger das Glasgefäß war. Dieses wog nach diesen Versuchen, erkaltet und noch geschlossen gewogen, genau so viel wie vorher; bei dem Oeffnen des Gefäßes strömte Luft ein, und eine abermalige Wägung ergab nun eine Gewichtszunahme; diese betrug eben so viel, als die, welche für das theilweise verkalkte Metall constatirt wurde. Lavoisier betrachtete es als aus diesen Versuchen klar hervorgehend, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen in geschlossenen Gefäßen nicht auf dem Zutreten von Feuermaterie oder sonst etwas von Außen Zukommendem beruht, sondern daß das Metall die sein Gewicht vermehrende

*) Boyle hatte auch beobachtet, daß bei dem Oeffnen des Glasgefäßes nach Beendigung des Versuches Luft in dasselbe eindrang, ohne indessen hieraus einen anderen Schluß zu ziehen, als den, daß das Gefäß unversehrt geblieben sei. Ein französischer Kapuziner, Pater Cherubin von Orleans, hatte schon 1679 geltend gemacht, daß eine Aufnahme von wägbarer Feuermaterie sich nur dann aus solchen Versuchen ergäbe, wenn das Gefäß nach dem Erhitzen noch geschlossen schwerer befunden worden wäre, als vorher; und aus Boyle's Versuchen hatte er gefolgert, das Einströmen von Luft in das Gefäß bei dem Oeffnen desselben und die Zunahme des Gewichtes des verkalkten Metalles beruhe auf der Vereinigung von Luft mit dem Metallkalk. Einen Einfluß auf die Ansichten der Chemiker hatten indessen diese Bemerkungen, die auch nur wenig bekannt wurden, nicht ausgeübt.

Substanz der in dem Gefäß enthaltenen Luft entnimmt. Er fügte hinzu, daß die einzuhaltenden Grenzen (er las diese Abhandlung in einer öffentlichen Sitzung der Akademie) ihm auf Einzelnheiten einzugehen nicht gestatten und er auch die Versuche nicht besprechen dürfe, welche er mit der Luft ausgeführt habe, die zum Verkalken der Metalle gedient hatte. Diese ihres fixirbaren (er möge fast sagen ihres sauren) Theiles beraubte Luft sei in irgend einer Art zersetzt, und solche Versuche, wie er sie hier beschrieben, scheinen ihm ein Mittel abzugeben, die atmosphärische Luft zu analysiren und die sie zusammensetzenden Theile zu untersuchen. Ohne bis jetzt zu ganz genügenden Resultaten hierüber gelangt zu sein, glaube er doch aussprechen zu können, daß die reine und von Feuchtigkeit befreite Luft keineswegs ein einfacher Körper, ein Element sei, sondern etwas Gemischtes oder Zusammengesetztes. — Diese Resultate von Lavoisier's Untersuchung wurden 1774*) veröffentlicht. Die spätere ausführlichere Mittheilung**) brachte die Details der Versuche und

*) Im Dezemberhefte des Journal de physique für 1774. In einer hier unmittelbar sich anschließenden Zuschrift Lavoisier's an den Herausgeber des genannten Journals theilte der Erstere mit, daß die von ihm vor der Akademie im November 1774 gelesene Abhandlung mehrere Monate früher redigirt worden sei, und bereits im April dem Secretär der Akademie vorgelegen habe. Außer Boyle's und Priestley's Versuchen über die Verkalkung der Metalle in geschlossenen Gefäßen seien ihm damals keine bekannt gewesen; später seien noch solche, welche von Beccaria ausgeführt worden, zu seiner Kenntniß gekommen, und zur Verhütung des Scheines, als wolle er sich die Arbeit eines Anderen aneignen, veröffentliche er auch, was er über diese Versuche erfahren habe. Dieselben hatten (1759) ergeben, daß bei dem Erhitzen von Metallen in geschlossenen Gefäßen nur ein Theil der Metalle verkalkt wird und zwar ein um so größerer, je geräumiger die Gefäße sind, und daß das Gewicht der Luft in den Gefäßen nach der Verkalkung kleiner ist, als vor derselben. — Der Versuche Beccaria's erwähnte Lavoisier auch bei der späteren ausführlicheren Mittheilung seiner Untersuchung als ihm nachträglich bekannt gewordener.

**) Wie die Abhandlung, als gelesen vor der Akademie im November 1774, ihr zugestellt im Mai 1777, in den, 1778 veröffentlichten Memoiren für 1774 gedruckt worden ist.

läßt ersehen, daß dieselben im Februar 1774 begonnen wurden. Weiter sagt hier Lavoisier, daß er Gründe habe zu glauben, der mit Metallen sich verbindende Theil der atmosphärischen Luft habe ein etwas größeres, der rückständig bleibende ein etwas kleineres specifisches Gewicht als diese, was aber noch directer zu beweisen sei, da die Unterschiede nur klein seien. Daß nur ein Theil der Luft an die Metalle bei der Verkalkung derselben trete, habe ihn vermuthen lassen, daß die atmosphärische Luft etwas Zusammengesetztes sei, und eine von ihm über die Verkalkung und die Reduction der Quecksilberkalke unternommene Arbeit habe ihn in dieser Ansicht wesentlich bestärkt. Jetzt schon könne er mittheilen, daß nicht die ganze atmosphärische Luft athembar sei, sondern nur der Theil, welcher sich mit den Metallen bei der Verkalkung vereinige, und die bei dem letzteren Vorgang übrig bleibende Luft sei nicht fähig, das Athmen oder die Verbrennung zu unterhalten. Nicht nur scheine ihm die atmosphärische Luft aus zwei ganz verschiedenen elastischen Flüssigkeiten zusammengesetzt zu sein, sondern der nicht athembare Theil selbst sehr zusammengesetzt.

Es ist in Frage gezogen worden, ob eine solche Kenntniß der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft schon in dieser Abhandlung, wie sie 1774 abgefaßt worden war, oder erst bei einer späteren Redaction derselben ausgesprochen worden sei, und welchen Antheil an der Erfassung dieser Kenntniß für Lavoisier die von Anderen, namentlich von Priestley, erhaltenen Resultate haben mochten. Gewiß ist, daß die Bekanntschaft mit den Bestandtheilen der Atmosphäre in der späteren Veröffentlichung weiter geht als in der früheren und zwar darüber hinaus, wie es nur einer ausführlicheren Darlegung vorher bereits auszugsweise gemachter Angaben entspräche. Gewiß ist auch, daß die spätere erweiterte Kenntniß sich an die frühere beschränktere ganz gut anlegt und daß — welchen Einfluß auf die Ausbildung von Lavoisier's Ansicht auch die von Anderen erhaltenen Resultate ausgeübt haben könnten — im Jahre 1774 noch kein Anderer so weit gekommen war, die atmosphärische

Luft als aus mehreren ganz verschiedenen elastischen Flüssigkeiten bestehend zu betrachten; für Priestley finde ich, nach seinen eigenen Angaben über seine Forschungen, diese Erkenntniß erst von 1775 an sich herausbildend, und die Arbeiten, durch welche Scheele damals selbstständig zu demselben Resultate gekommen war, wurden erst 1777 bekannt (vgl. S. 76 f.). Aber daß auch Lavoisier 1774 noch nicht mit der Zusammensetzung und den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft so bekannt war, wie man es aus der ausführlicheren Veröffentlichung dieser Abhandlung schließen könnte, und daß die spätere Redaction derselben den Stand seiner Kenntnisse für jenes Jahr nicht richtig angiebt, ist aus der zunächst zu besprechenden, 1775 verfaßten Abhandlung zu ersehen.

Eine Bezugnahme auf jene Versuche Bayen's über die Entwickelung von Luft bei dem Erhitzen von Quecksilberkalk bis zur Reduction desselben oder auf Priestley's Mittheilung bezüglich der Eigenschaften dieser Luft findet sich auch nicht in der, im April 1775 vor der Pariser Akademie gelesenen Abhandlung Lavoisier's über die Natur der Substanz, welche sich mit den Metallen bei ihrer Verkalkung vereinigt und das Gewicht derselben größer werden läßt. Lavoisier merkte für diese Untersuchung an, daß die ersten der darin besprochenen Versuche um mehr als ein Jahr früher, die ersten über die Reduction des Präcipitates per se im November 1774 angestellt worden seien. Er begann mit der Frage, ob es verschiedene Luftarten gebe, und erklärte, sich auf die Erörterung eines einzelnen hierhergehörigen Gegenstandes: auf den Nachweis beschränken zu wollen, daß die Substanz, welche sich mit den Metallen bei ihrer Verkalkung verbinde, das Gewicht derselben vergrößere und sie zu Kalken werden lasse, weder ein Bestandtheil der Luft, noch eine besondere in der Luft verbreitete Säure, sondern die Luft als Ganzes, ohne Veränderung, ohne Zersetzung sei, so zwar, daß die aus dieser Verbindung wieder frei gemachte Luft reiner und athembarer sei, als die der Atmosphäre, und geeigneter zum Un-

terhalten des Verbrennens. Die meisten Metallkalke werden nur unter Mitwirkung kohliger Körper oder überhaupt solcher reducirt, welche Das, was man als Phlogiston bezeichne, enthalten; aber da von der Kohle selbst bei der Reduction eine gewisse Menge verschwinde, könne die dabei sich entwickelnde elastische Flüssigkeit nicht etwas Einfaches sein, sondern sie resultire irgendwie aus etwas in der metallischen Substanz und aus etwas in der Kohle Enthaltenem. Diese Betrachtung habe ihn einsehen lassen, daß zur Aufklärung des Vorganges der Metallverkalkung man mit denjenigen Kalken Versuche anstellen müsse, welche ohne Zusatz reducirbar seien. Solche Kalke seien die des Eisens; alle von ihm untersuchte, natürlich vorkommende sowohl als künstlich dargestellte, habe er im Focus großer Brenngläser vollständig reducirbar befunden. Aber die Schwierigkeiten, welche sich bei den Versuchen mit Eisenkalken zeigten und die Gewinnung entscheidender Resultate erschwerten, ließen ihn an einen leichter zu behandelnden Kalk gehen. Der Mercurius praecipitatus per se, wie das durch längeres Erhitzen des Queckſilbers bei Luftzutritt erhaltene Präparat bezeichnet wurde, sei ihm als besonders geeignet erschienen; mehrere Chemiker haben bereits behauptet, dieser Körper sei ein Queckſilberkalk, und ganz bekannt sei jetzt auch, daß derselbe ohne Zusatz schon bei mäßigem Erhitzen sich reducire. Zur Feststellung, daß dieser rothe Präcipitat wirklich ein Metallkalk sei, reducirte ihn Lavoisier unter Zusatz von Kohle; die hierbei sich entwickelnde elastische Flüssigkeit fand er ganz übereinstimmend mit der bei der Reduction anderer Metallkalke unter Zusatz von Kohle sich entwickelnden s. g. fixen Luft. Es sei jetzt nur noch zu untersuchen gewesen, sagte Lavoisier weiter, ob dieser Queckſilberkalk auch bei der Reduction ohne Zusatz Luft entwickele, und, falls Dies statthabe, die Eigenschaften derselben zu ermitteln. Er beschrieb den hierüber angestellten Versuch und theilte die Einzelnheiten der Resultate mit: daß hierbei ein gewisses Gewicht Queckſilberkalk ein geringeres Gewicht Queckſilber und außerdem Luft gebe, deren specifisches Gewicht — aus der Vergleichung ihres Volumes mit der Differenz

jener beiden Gewichte abgeleitet — von dem der gemeinen Luft nicht viel abweiche. Bei der Unterſuchung dieſer Luft ſei er überraſcht geweſen zu finden, daß ſie nicht durch Waſſer abſorbirt werde, keine der anderen Eigenſchaften der fixen Luft habe, den Athmungsproceß der Thiere, die Verbrennung beſſer unterhalte als die gemeine Luft. Vollkommen ſei er überzeugt, daß dieſe Luft nicht allein gemeine Luft ſei, ſondern ſogar noch reinere als die, in welcher wir leben. Bewieſen ſei alſo, daß die den Metallen bei der Verkalkung derſelben zutretende und das Gewicht vergrößernde Subſtanz nichts Anderes ſei, als der reinſte Theil der uns umgebenden Luft, und das Auftreten von fixer Luft bei den Reductionen unter Zuſatz von Kohle beruhe auf der letzteren; ſehr wahrſcheinlich ſei es, daß alle Metallkalke nur gemeine Luft geben würden, wenn man ſie alle ſo wie den Queckſilberpräcipitat ohne Zuſatz reduciren könnte. Was bezüglich der Detonation des Salpeters mit Kohle und des Auftretens von fixer Luft bei derſelben conſtatirt ſei, mache es wahrſcheinlich, daß in dem Salpeter gemeine Luft, atmoſphäriſche Luft fixirt ſei. Daß die gemeine Luft durch Vereinigung mit Kohle zu fixer werde, laſſe die Schlußfolgerung als eine natürliche erſcheinen, die fixe Luft ſei nichts Anderes als eine Verbindung der gemeinen Luft mit Phlogiſton; dieſe Meinung ſei die Prieſtley's, aber bei aller Wahrſcheinlichkeit derſelben ſpreche doch bei genauerem Eingehen auf die Thatſachen ſo viel dagegen, daß die Frage noch als unentſchieden zu betrachten ſei; die Motive für ſeine Zweifel hoffe er bald vorlegen zu können. — Das iſt der weſentliche Inhalt dieſer berühmten Abhandlung, wie ſie im Frühjahr 1775 von Lavoiſier geleſen wurde*). Erhebliche Abänderungen unter Beibehaltung der äußeren Form im Ganzen und eines großen Theiles des Inhaltes wurden aber ſpäter für die Veröffentlichung der Abhandlung in den Memoiren der Pa-

*) Dem oben gegebenen Bericht über dieſe Abhandlung in ihrer urſprünglichen Form liegt die Veröffentlichung derſelben in dem Journal de physique, Maiheft für 1775, zu Grunde.

riſer Akademie angebracht*). Da ſollte nicht mehr gezeigt werden, daß die Luft als Ganzes und unzerſetzt mit den Metallen in Verbindung trete, ſondern daß dies nur der Theil von ihr thue, welcher der der Geſundheit zuträglichſte und der reinſte ſei; da iſt die in dem Salpeter fixirte, die Detonation deſſelben mit Kohle bedingende Luft nicht mehr gemeine, atmoſphäriſche, ſondern der athembare Theil der atmoſphäriſchen Luft, welcher einer der Beſtandtheile der Salpeterſäure ſei; da findet ſich an der Stelle der Erörterung, ob die fixe Luft eine Verbindung der gemeinen Luft mit Phlogiſton ſei, als eine mit Beſtimmtheit zu ziehende Schlußfolgerung ausgeſprochen, daß die fixe Luft das Reſultat der Vereinigung des vorzugsweiſe athembaren Theiles der Luft mit Kohle ſei; da iſt, kurz ausgedrückt, der von Lavoiſier 1775 verfaßten Abhandlung mit den Kenntniſſen, welche er bis 1778 erworben hatte, nachgeholfen**).

Eine der Pariſer Akademie 1776 mitgetheilte Abhandlung***) Lavoiſier's über das Vorhandenſein von Luft in der Sal-

*) In dieſer ſpäteren Redaction iſt die Abhandlung als geleſen vor der Akademie Oſtern 1775 und wieder geleſen im Auguſt 1778 in die im letzteren Jahre veröffentlichten Memoiren der Akademie für das erſtere Jahr und hieraus in die neue Ausgabe der Werke Lavoiſier's (Oeuvres, T. II, p. 122 ss.) aufgenommen.

**) Offenbar beabſichtigte man bei der Herausgabe der Memoiren der Pariſer Akademie damals nicht, Urkunden zu geben, welche die Reſultate und Kenntniſſe der Verfaſſer von Abhandlungen für die Zeiten feſtſtellen, die man nach den Titeln der betreffenden Bände vorausſetzen ſollte. Dieſe Vorausſetzung als eine in der Regel, und wo nicht deutliche Angaben einen Ausnahmsfall als ſolchen kennen lehren, berechtigte gelten zu laſſen, war aber für die Späteren das Natürlichſte, und wie Lavoiſier ſelbſt auf einen Jahrgang der Memoiren als die Zeit angebend, wo er Etwas dargelegt habe, Bezug genommen hat, konnte dieſer Vorausſetzung nur zur Unterſtützung gereichen. Die Folge davon war, daß häufig und gerade in dem uns jetzt beſchäftigenden Falle eine Stufe der Kenntniſſe eines Forſchers, zu welcher er ſich erſt in ſpäterer Zeit erhob, als ſchon früher erreicht für ihn beanſprucht und anerkannt wurde.

***) Geleſen vor der Akademie im April 1776, ihr zugeſtellt im Dezember 1777, in den Memoiren der Akademie für das erſtere Jahr 1779 veröffentlicht.

peterſäure erinnert zunächſt daran, daß bei der Verbrennung von Phosphor ein Theil der Luft in die Zuſammenſetzung der ſich bildenden Phosphorſäure eintrete und daß, da bei der Verbrennung des Schwefels ähnliche Erſcheinungen ſtatthaben wie bei der des Phosphors, auch zu ſchließen ſei, daß Luft in die Zuſammenſetzung der Vitriolſäure eingehe. Dies habe ihn, ſagt Lavoiſier, vermuthen laſſen, alle Säuren möchten großentheils aus Luft beſtehen und ihre Verſchiedenheit auf dem Gehalt an den ſonſt noch in ihnen vorhandenen Beſtandtheilen beruhen. Auf Grund ſeiner Verſuche könne er jetzt als Gewißheit ausſprechen, daß alle Säuren nicht bloß Luft ſondern den reinſten Theil der Luft in ſich enthalten. Er wolle Dies zunächſt für die Salpeterſäure darthun, durch Verſuche, an welche größtentheils oder durchweg Prieſtley Anſpruch erheben könne, und durch Folgerungen, die ſein unbeſtreitbares Eigenthum ſeien. Er zerlegt die Salpeterſäure, indem er Queckſilber in ihr auflöſt, in einem Apparate, welcher die Auffammlung entweichender Gaſe geſtattet; er erhält Salpeterluft und durch Erhitzen des Rückſtandes der zur Trockne eingedampften Löſung des Queckſilberſalzes erſt ſalpetrige Dämpfe und dann Luft von größerer Reinheit als die der gemeinen Luft iſt: die Luft, welche er früher aus Queckſilberkalk entwickelt und die Prieſtley aus vielen Subſtanzen durch Behandlung derſelben mit Salpeterſäure erhalten habe. Das Queckſilber blieb ſchließlich mit dem urſprünglichen Gewichte zurück. Daß in die Zuſammenſetzung der Salpeterſäure Luft, oder vielmehr eine reine Luft: Etwas was ſo zu ſagen noch mehr Luft ſei als die gemeine Luft, eingehe, ſei hiermit erwieſen. Die Analyſe der Salpeterſäure beſtätigt er durch die Syntheſe; durch Miſchen der Salpeterluft mit reiner Luft bei Gegenwart von Waſſer erhält er wieder Salpeterſäure: im concentrirten Zuſtande rauchende, und er bemerkt, daß die ſo dargeſtellte Säure etwas weniger von der reinen Luft enthalte als die in gewöhnlicher Weiſe bereitete. Statt der reinen Luft könne man zu dieſem Verſuch auch gemeine anwenden, aber von der letzteren ſei viermal ſo viel nöthig, und es könne nach

seinen Versuchen hierüber als bewiesen erscheinen, daß die Luft, welche wir athmen, nur ein Viertheil wahrer Luft enthalte, gemischt mit drei Viertheilen einer schädlichen, die Verbrennung und das Athmen nicht unterhaltenden Luft. Daß das Quecksilber bei dem Lösen in der Salpetersäure durch Aufnahme reiner Luft aus derselben verkalkt werde, wird noch hervorgehoben, und bezüglich der Frage, ob bei den hier beschriebenen Vorgängen das Phlogiston des Metalles eine Rolle spiele, mit Zurückhaltung wegen der Wichtigkeit ihrer Consequenzen bemerkt, das Quecksilber werde schließlich unverändert wiedererhalten, ohne Phlogiston verloren oder aufgenommen zu haben, wenn man dem letzteren nicht die Fähigkeit, das Glas zu durchdringen, beilegen wolle, was die Annahme einer andern Art von Phlogiston, als das Stahl's und seiner Schule, in sich schließe. Endlich hebt Lavoisier noch hervor, daß die in dieser Abhandlung mitgetheilten Resultate eine von Priestley ausgesprochene Ansicht, die atmosphärische Luft sei eine Verbindung aus Salpetersäure und einem erdigen Bestandtheil, widerlegen.

An diese Abhandlung Lavoisier's schloß sich zunächst, 1777*), eine über die Verbrennung des Phosphors und die Natur der dabei entstehende Säure an. Anknüpfend an das schon früher (vgl. S. 156 f.) hierüber Angegebene will Lavoisier hier zunächst bezüglich der Bildung der Phosphorsäure seine inzwischen weiter vorgeschrittenen Kenntnisse darlegen. Er bespricht, daß in einem gewissen Luftraume nur eine bestimmte Quantität Phosphor verbrennen könne, daß hierbei eine größere Quantität Phosphorsäure unter Absorption eines Theiles der Luft entstehe, und daß die für die Phosphorsäure zu constatirende Gewichtszunahme dem Gewichte der absorbirten Luft gleich sei. Die bei der Verbrennung des Phosphors rückständig bleibende Luft sei

*) Als der Akademie im März 1777 zugestellt, im April vorgelesen, wurde die Abhandlung in den Memoiren für dieses Jahr 1780 veröffentlicht.

nicht dichter als die atmosphärische, eher etwas specifisch leichter; unfähig, das Athmen und das Verbrennen zu unterhalten, gewinne sie diese Fähigkeit wieder durch Zusatz von so viel dephlogistisirter oder eminent athembarer Luft, als bei der Verbrennung entzogen worden war, und erhalte sie dadurch wieder alle Eigenschaften der ursprünglichen Luft. Aus den früher von ihm beschriebenen Versuchen wisse man, daß die atmosphärische Luft etwa ein Viertheil ihres Volumes dephlogistisirte oder eminent athembare Luft enthalte; bei dem Verbrennen des Phosphors werde niemals dieser Bestandtheil vollständig sondern höchstens ein Fünftheil von dem Volume der atmosphärischen Luft absorbirt; die hierbei rückständig bleibende Luft könne durch Behandlung mit vielem Wasser, welches vorzugsweise die die Verbrennung nicht unterhaltende Luft aufnehme, wieder zu sehr gut athembarer und die Verbrennung unterhaltender Luft gemacht werden. Was für den Phosphor nachgewiesen sei, lasse sich auch auf die Verbrennung des Schwefels und die Bildung der Vitriolsäure anwenden; nur entziehe brennender Schwefel der Luft den darin enthaltenen athembaren Bestandtheil noch unvollständiger, und die Versuche ergeben deßhalb weniger bestimmte Resultate; da Lavoisier aus diesem Grunde die Versuche nicht näher beschreiben will, läßt sich nicht ersehen, was ihn zu der Angabe veranlaßte: Das könne er versichern, daß bei der Verbrennung von Schwefel in mit Quecksilber abgesperrter Luft eine der Menge des verbrannten Schwefels proportionale Volumverminderung stattfinde und eine sehr concentrirte Vitriolsäure entstehe, deren Gewicht das zwei- bis dreifache von dem des sie bildenden Schwefels sei. Lavoisier spricht noch einmal, als früher bereits wiederholt von ihm behauptet und jetzt durch diese Versuche mit Phosphor und Schwefel genügend begründet, es aus, daß die atmosphärische Luft aus etwa $^1/_4$ dephlogistisirter oder eminent athembarer und $^3/_4$ schädlicher Luft von unbekannter Natur zusammengesetzt sei; ferner, daß der Phosphor bei dem Verbrennen auf die letztere nicht einwirke, und daß die Vitriolsäure und die Phosphorsäure mehr als die

Hälfte ihres Gewichtes eminent athembare Luft enthalten. — Den zweiten Theil dieſer Abhandlung, von den verſchiedenen Verbindungen der Phosphorſäure, brauche ich hier nicht näher zu beſprechen.

Daſſelbe gilt für einige, zu der Reform des chemiſchen Syſtemes in keiner Beziehung ſtehende Abhandlungen, welche Lavoiſier 1777 der Pariſer Akademie mittheilte; aber mehrere andere, als derſelben Zeit angehörig uns überkommene, enthalten hierfür Erhebliches. — Zunächſt die Unterſuchung über das Athmen der Thiere und die Veränderung der Luft bei dem Durchgange durch die Lungen*). Lavoiſier kündigt hier an, daß ſeine Verſuche ihn zu einer Anſicht über das Athmen geführt haben, welche der Prieſtley's, die Luft werde hierbei mit Phlogiſton beladen, entgegengeſetzt ſei. Er beſchreibt vorerſt einen auf die Zuſammenſetzung der atmoſphäriſchen Luft bezüglichen Verſuch: längeres Erhitzen von Queckſilber in einem abgeſchloſſenen Volume ſolcher Luft ließ das Metall unter Gewichtszunahme verkalkt, das Volum der Luft um ein Sechstheil ungefähr vermindert werden, und die rückſtändige Luft war von der ſ. g. fixen verſchieden, aber unathembar, die Verbrennung nicht unterhaltend; aus Prieſtley's und aus Lavoiſier's eigenen Verſuchen wiſſe man, daß der in der angegebenen Art entſtandene Queckſilberkalk eine Verbindung des Metalles mit einer reineren und athembareren Luft, als die gemeine, ſei; Zumiſchung der durch ſtärkere Hitze aus dieſer Verbindung wieder ausgetriebenen Luft zu jener rückſtändigen gebe wiederum Luft von den Eigenſchaften der gemeinen. Durch Zerſetzung und Wiederzuſammenſetzung ſei alſo nachgewieſen, daß von der atmoſphäriſchen Luft, wie ſchon früher angekündigt, fünf Sechstheile das Athmen und Verbrennen nicht zu unterhalten vermögen und nur das Uebrige, das ſei ein Fünftheil des Volumes der atmoſphäriſchen Luft, athembar ſei. Ein Verſuch, bei welchem ein Thier in

*) Als im Mai 1777 vor der Akademie geleſen in die Memoiren derſelben für dieſes Jahr aufgenommen.

einem abgeſchloſſenen Luftraum bis zum Erſticken geathmet hatte, ergab, daß dabei ein Sechstheil der Luft zu fixer Luft oder Kreideſäure (welche Bezeichnung für die Kohlenſäure Lavoiſier jetzt annahm) umgewandelt wurde und die nach Abſorption der letzteren rückſtändige Luft dieſelben Eigenſchaften beſaß, wie die nach der Verkalkung von Metallen zurückbleibende. Lavoiſier beſpricht, daß dieſe Umwandlung des athembaren Theiles der Luft in der Lunge ſelbſt oder nach Abſorption durch das Blut vor ſich gehen könne; er erörtert, weßhalb das Letztere als das Wahrſcheinlichere betrachtet werden könne, und ſpricht als ſeine Anſicht aus, daß wohl beide Vorgänge ſtatt haben. — Ferner eine Abhandlung über das Verbrennen von Kerzen in atmoſphäriſcher und in eminent athembarer Luft. Hier wird von der Zuſammengeſetztheit der Luft, als der bis in die neueſte Zeit herrſchenden Anſicht über die Einfachheit derſelben entgegen durch die vorhergehenden Abhandlungen Lavoiſier's nachgewieſen, ausgegangen, unter Angabe, daß der Gehalt derſelben an eminent athembarer Luft, welcher Prieſtley die ſehr wenig geeignete Bezeichnung der dephlogiſtiſirten gegeben habe, etwa ein Viertheil ihres Volumes betrage. Es wird daran erinnert, daß man bei der Verbrennung von Kerzen in einem abgeſperrten Luftraum eine Verminderung des Volumes der Luft zu beobachten geglaubt habe; Lavoiſier beſchreibt Verſuche, nach welchen über Queckſilber abgeſperrte Luft bei dem Brennen von Wachskerzen in ihr bis zum Verlöſchen keine merkliche Volumveränderung erleide, wohl aber theilweiſe zu Kreideſäure werde. Er ſpricht ſich gegen die von Prieſtley u. A. vertretene Anſicht aus, daß hierbei eine Beladung der Luft mit Phlogiſton vor ſich gehe, mit dem Bemerken, daß er auf dem Punkte ſtehe, durch eine Reihe von Verſuchen die Stahl'ſche Lehre von dem Phlogiſton zu bekämpfen, und die da geltend zu machenden Einwürfe auch die Anſichten Prieſtley's treffen werden. Bei dem Verbrennen von Kerzen in gemeiner Luft werde nicht die ganze Menge der darin enthaltenen athembaren verzehrt, und ſelbſt bei dem Verbrennen in reiner athembarer bleibe ein Theil

derſelben unverändert, folgert er ferner noch aus den von ihm mitgetheilten Verſuchen, und ſchließlich als hauptſächlichſte Ergebniſſe dieſer Unterſuchung, daß die zu drei Viertheilen in die Zuſammenſetzung der atmoſphäriſchen Luft eingehende ſ. g. Moſette keinen Antheil an den Verbrennungsvorgängen nehme, bei dieſen nur die ſ. g. dephlogiſtiſirte Luft zur Einwirkung komme, unter wenig vollſtändiger (nur $^2/_5$ von ihr betragender) Verzehrung durch brennende Kerzen, vollſtändigerer durch Phosphor, anſcheinend ganz vollſtändiger durch den Pyrophor. Als etwas auch noch ſich Ergebendes, ſpäter eingehender zu Erörterndes wird endlich erwähnt, daß die bei der Verbrennung durch Kerzen auftretende Kreideſäure entſtehe durch Verbindung der aus den Kerzen ſich entwickelnden brennbaren Luft mit der verzehrten eminent athembaren unter Ausſcheidung eines beträchtlichen Theiles der in beiden Luftarten enthaltenen Feuermaterie. — Dann eine Abhandlung über die Auflöſung des Queckſilbers in der Vitriolſäure und über die Zerlegung der letzteren in luftförmige ſchweflige Säure und eminent athembare Luft, welche letztere durch ſtärkeres Erhitzen des entſtandenen Queckſilberſalzes gemiſcht mit etwas ſchwefliger Säure ausgetrieben wurde; eine Abhandlung über die Vereinigung des Alauns mit kohligen Subſtanzen und über die Veränderungen, welche die Luft durch das Brennen des Pyrophors in ihr erleidet, worin Lavoiſier die Bildung des Pyrophors als auf einer Reduction der Vitriolſäure des Alauns zu Schwefel, die Entwickelung von Kreideſäure als auf der Vereinigung von Kohle mit der in der Vitriolſäure enthaltenen athembaren Luft, die gleichzeitige Entwickelung einer beſonderen brennbaren Luftart als auf dem Uebergange von kohliger Subſtanz in die Form einer elaſtiſchen Flüſſigkeit, die Einwirkung des Pyrophors auf die Luft als auf Wiederbildung von Vitriolſäure auf Koſten des Gehaltes der Luft an ihrem athembaren Beſtandtheil beruhend erklärte; endlich eine Abhandlung über die Umwandlung der Eiſenkieſe zu Vitriol, welche dieſelbe dahin erklärt, daß die Eiſenkieſe aus Schwefel und Eiſen beſtehen und bei jener Umwandlung der

Schwefel ſich mit dem athembaren Beſtandtheile der Luft zu Vitriolſäure verbinde, die in dem Maße, wie ſie ſich bilde, das Eiſen zu Vitriol löſe.

Noch zwei wichtige Abhandlungen Lavoiſier's ſind in die Memoiren der Pariſer Akademie für 1777 aufgenommen: eine mehr phyſikaliſche aber namentlich auch für die Auffaſſung der Wärmewirkungen bei chemiſchen Vorgängen einflußreiche über die Verbindungen der Feuermaterie (des Wärmeſtoffes) mit den verdampfbaren Flüſſigkeiten und über die Bildung der luftförmigen elaſtiſchen Flüſſigkeiten, in welcher Abhandlung der Gehalt an gebundener Wärme in allen Flüſſigkeiten der letzteren Art erörtert wird; und eine über die Verbrennung im Allgemeinen, welche etwas ausführlichere Berichterſtattung erheiſcht. Ermuthigt durch einige vorausgeſchickte Betrachtungen über die eigentliche Bedeutung und den Nutzen von Syſtemen in den Naturwiſſenſchaften wagt es Lavoiſier, der Akademie eine neue Verbrennungstheorie vorzulegen oder vielmehr, da er ſich ſtets Zurückhaltung auferlege, eine Hypotheſe, nach welcher ſich alle Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge und theilweiſe ſelbſt die das Athmen der Thiere begleitenden Erſcheinungen in ſehr befriedigender Weiſe erklären, und deren Grundlage er bereits in ſeinen Opuscules physiques et chymiques gegeben habe, damals noch nicht mit dem ganzen Vertrauen in die Richtigkeit dieſer, der Lehre Stahl's geradezu entgegengeſetzten Anſicht, zu welchem er inzwiſchen gekommen ſei. Lavoiſier geht nun die einzelnen bei der Verbrennung ſtatthabenden Vorgänge durch: daß hierbei ſtets Wärme- oder Lichtſtoff frei werde, daß die Verbrennung nur durch wenige Luftarten oder vielmehr nur durch die von Prieſtley als dephlogiſtiſirte, von ihm ſelbſt jetzt als reine Luft bezeichnete unterhalten werde; daß die letztere hierbei zerſetzt (Wärmeſtoff aus ihr ausgeſchieden) werde und das Gewicht des verbrennenden Körpers genau um das der zerſetzten (verzehrten) reinen Luft zunehme; daß verbrennende Körper hierbei jedesmal eine Säure entſtehen laſſen; daß die Verkalkung der Metalle etwas den eigentlichen Verbrennungen ganz Ana-

loges sei. Die verschiedenen Vorgänge der Verkalkung und Verbrennung erklären sich nach Stahl's Hypothese in sehr glücklicher Weise, aber mit ihrer Erklärung und Dem, was sie für die Annahme des Phlogistons in den Metallen, dem Schwefel u. s. w. sagen, bewegen sich die Anhänger dieser Hypothese in einem unzulässigen Zirkel; wenn ohne die Annahme des Phlogistons die Vorgänge sich eben so gut erklären lassen, müsse Stahl's System durch und durch erschüttert werden. Nun wird die Theorie entwickelt, daß Verbrennung und Verkalkung auf dem Eingehen der Substanz, die zusammen mit Wärmestoff die reine Luft bilde, in Verbindung mit dem verbrennenden oder sich verkalkenden Körper beruhe, welcher letztere auf Grund größerer Verwandtschaft jene Substanz dem Wärmestoff entziehe und diesen frei werden lasse; und daß Dies der Fall sei, wird durch Hinweis auf hierbei festzustellende quantitative Verhältnisse bewiesen. Die reine Luft, Priestley's dephlogistisirte Luft, sei der wahre und vielleicht der einzige verbrennende Körper; es sei nicht nöthig, in allen s. g. brennbaren Körpern einen Gehalt an gebundener Feuermaterie anzunehmen, und auch nicht mit Stahl zu behaupten, daß ein Körper Etwas verliere während er an Gewicht zunehme. Einige weitere Erörterungen, namentlich bezüglich des Athmens: daß dasselbe etwas der Verbrennung Analoges und in dieser Weise die Ursache der thierischen Eigenwärme sei, schließen die Darlegung des neuen Systemes, bezüglich dessen Lavoisier noch bemerkt, daß er bei diesem Angriff auf Stahl's Lehre nicht an die Stelle derselben eine streng bewiesene Theorie zu setzen beabsichtige, sondern nur eine ihm wahrscheinlicher, den Naturgesetzen entsprechender dünkende und minder gezwungene Erklärungen und weniger Widersprüche enthaltende.

Die nächste uns in Betracht kommende Abhandlung Lavoisier's ist eine in die Memoiren der Pariser Akademie für 1778 aufgenommene: allgemeine Betrachtungen über die Natur der Säuren und über die Bestandtheile derse-

ben*). Lavoisier knüpft hier an den früher erbrachten Nachweis an, daß die von Prieſtley als dephlogiſtiſirte Luft bezeichnete Subſtanz in die Zuſammenſetzung mehrerer Säuren eingehe, und er kündigt an, daß vervielfachte Verſuche ihn zu der Erkenntniß geführt haben, dieſe Subſtanz ſei der das Sauerſein bedingende, allen Säuren gemeinſame Beſtandtheil derſelben. Dieſe Subſtanz wolle er demgemäß von jetzt an als das ſäurende oder, wenn man ein griechiſches Wort vorziehe, als das oxygine Princip bezeichnen. Dieſes Princip alſo ſei es, welches aller Wahrſcheinlichkeit nach zuſammen mit Wärme- und Lichtſtoff die reinſte oder Prieſtley's dephlogiſtiſirte Luft bilde, gewiß aber durch Verbindung mit Kohle, Schwefel, Salpeterluft, Phosphor, Metallen die Kreideſäure, Vitriolſäure, Salpeterſäure, Phosphorſäure, Metallkalke. Der Gehalt an dieſem Princip laſſe ſich auch noch für andere Säuren nachweiſen; bei den der ſauren Gährung unterliegenden vegetabiliſchen Subſtanzen werde es zur Bildung der da entſtehenden, je nach der Verſchiedenheit der dieſer Gährung fähigen Subſtanzen ſelbſt verſchiedenen Säuren ſchon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft aufgenommen; für die Hervorbringung noch anderer Säuren müſſe man das ſäurende Princip in Form einer bereits eingegangenen Verbindung in Anwendung bringen. Dieſes geſchehe namentlich bei der von Bergman beſchriebenen Darſtellung der (ſpäter als identiſch mit der Oxalſäure erkannten) ſ. g. Zuckerſäure durch Behandlung des Zuckers mit Salpeterſäure, und in ähnlicher Weiſe laſſen ſich, wie er in ſpäteren Mittheilungen zeigen werde, aus vielen animaliſchen (Horn, Seide, Lymphe, Wachs z. B.), vegetabiliſchen (flüchtigen und fetten Oelen, Manna, Stärkmehl) und mineraliſchen Subſtanzen (außer aus dem Arſenik auch aus dem Eiſen, wie Lavoisier in dieſer Abhandlung wiederholt angiebt) Säuren darſtellen.

*) Als der Akademie vorgelegt im September 1777 und geleſen im November 1779 wurde dieſe Abhandlung 1781 in den Memoiren der Akademie für 1778 veröffentlicht.

Lavoisier erinnert daran, daß die Salpeterſäure eine Verbindung von Salpeterluft und ſäurendem Princip ſei, die rauchende mehr von der erſteren, die nur weiße Dämpfe gebende mehr von dem letzteren enthalte; er ſelbſt gebrauche für ſeine Verſuche immer Säure von derſelben Zuſammenſetzung, welche er angiebt, und kenne dadurch die Menge des ſäurenden Principes, welche in der bei einer Operation angewendeten Quantität der Säure enthalten ſei. Von ihm beſchriebene Verſuche über die Einwirkung der Salpeterſäure auf Zucker leiten ihn zu dem Reſultat, daß die Zuckerſäure ſich durch die Vereinigung des Zuckers mit nahezu einem Drittheil ſeines Gewichtes an ſäurendem Princip bilde; die bei der Operation auftretende Kreideſäure ſtamme aus der Zuckerſäure durch Zerſetzung derſelben, und für die Zuſammenſetzung des Zuckers ergebe ſich, daß er eine Verbindung aus einer kleinen Menge brennbarer Luft mit einer großen Menge kohliger Subſtanz ſei. Lavoisier faßt dann noch einmal zuſammen, was den gemeinſamen Gehalt der Säuren und Metallkalke an ſäurendem oder oxyginem Princip, die aus ſeinen Verſuchen zu folgernde ungleich große Verwandtſchaft des letzteren zu verſchiedenen Subſtanzen, die Mannichfaltigkeit der noch zu erwartenden Säuren und die Wichtigkeit der Anwendung der Salpeterſäure als einer ihrer Zuſammenſetzung nach gut bekannten Säure für die Analyſe vegetabiliſcher Subſtanzen betrifft, und er ſchließt mit dem Ausſpruch, möglicher Weiſe ſei die kohlige Subſtanz (d. i. was ſpäter als Kohlenſtoff bezeichnet wurde) in den Vegetabilien ganz fertig gebildet enthalten und reſultire dieſelbe nicht, wie man Dies bis dahin geglaubt habe, erſt aus der Einwirkung des Feuers.

In den Memoiren der Pariſer Akademie für 1778 findet ſich keine andere uns hier in Betracht kommende, in den für 1779*) keine Abhandlung Lavoisier's. Die für 1780**)

*) Sie wurden 1782 veröffentlicht.
**) Sie wurden 1784 veröffentlicht.

enthalten zunächst eine über einige Flüssigkeiten, welche bei einem die mittlere Temperatur nur wenig übersteigendem Wärmegrad in Luftform gebracht werden können; auch bei ihr verweilen wir nicht, wie viel Interesse sie auch, namentlich was die hier benutzten Apparate betrifft, für die Fortschritte der Untersuchungen über die Dämpfe bietet. Ferner eine über verschiedene Verbindungen der Phosphorsäure *), worin vor der Bildung dieser Säure bei dem Verbrennen des Phosphors der Entstehung von Vitriolsäure bei dem Verbrennen des Schwefels als einer allgemein bekannten Thatsache gedacht, als Hauptsache die Einwirkung der Phosphorsäure auf verschiedene Substanzen beschrieben wird. Sodann eine**) über ein eigenthümliches Verfahren, den Phosphor ohne Verbrennung zu Phosphorsäure umzuwandeln, worin er die Darstellung dieser Säure mittelst Salpetersäure beschreibt; Lavoisier erklärt hier die dabei constatirten Vorgänge nach seiner Theorie und bemerkt dann noch, er begreife, daß die Vertheidiger der Stahl'schen Lehre eine andere, ganz annehmbar erscheinende Erklärung für diese Vorgänge geben werden, indem sie eine Ersetzung des Phlogistons im Phosphor durch das in der Salpetersäure enthaltene säurende Princip und eine Phlogistisirung dieser Säure annehmen; wenn er auch weit davon entfernt sei, zu behaupten, daß diese Erklärung bei dem dermaligen Zustande der Kenntnisse eine unhaltbare sei, setze dieselbe doch Unbewiesenes voraus, nämlich daß die rauchende Salpetersäure mehr Phlogiston enthalte als die nicht rauchende, und daß dieses Mehr an Phlogiston aus dem Phosphor stamme; übrigens habe er bei der Aufstellung seiner eigenen Theorie Nichts weiter versprochen, als daß man von der durch Stahl gemachten Annahme eines als Phlogiston bezeichneten besonderen Princips bei der Erklärung der chemischen Vorgänge absehen könne, und mehr und mehr hoffe er, dieses Versprechen erfüllen zu können.

*) Als gelesen im November 1780.

**) Als im März 1780 gelesen.

In die Memoiren der Pariser Akademie für 1780 ist endlich auch noch eine Abhandlung von Lavoisier und Laplace über die Wärme aufgenommen, deren ich in dem Nachfolgenden zu erwähnen habe, denn diese Untersuchung wurde jener Akademie erst mehrere Jahre später vorgelegt. Das Zurückdatiren von Abhandlungen, in dem Sinne wie er S. 150 (Anmerkung) erläutert wurde, erreicht für die jetzt zu besprechende Zeit von Lavoisier's Thätigkeit fast seinen Höhepunkt, und ich darf nicht mehr seine Arbeiten in der Reihenfolge, welche ihnen in den Schriften der genannten gelehrten Gesellschaft gegeben und auch noch in der neuesten Ausgabe der Werke Lavoisier's festgehalten ist, besprechen. Eine ganze Anzahl wichtigster Abhandlungen in den Memoiren für 1781 und 1782 wurde der Pariser Akademie erst beträchtlich viel später mitgetheilt. Einiger in diesen Jahrgängen enthaltener, welche später zu setzen weder ausdrückliche Angaben noch andere bestimmtere Anhaltspunkte einen Grund bieten, ist hier zu gedenken. Zunächst der in die Memoiren für 1781*) aufgenommenen, durch Scheele's Schrift von der Luft und dem Feuer veranlaßten Betrachtungen Lavoisier's über die Verkalkung und die Verbrennung; sie geben einen Bericht über die Versuche des ersteren Chemikers, unter Geltendmachung der Ansprüche Lavoisier's auf die Erkenntniß einzelner Gegenstände als eine von Diesem schon vorher gemachte**), und eine Kritik der Ansichten Scheele's (über

*) Dieselben wurden 1784 veröffentlicht.

**) Lavoisier citirt, wo er sich auf eigene Arbeiten bezieht, den Jahrgang der Memoiren der Pariser Akademie, in welche eine der ersteren aufgenommen war. Ich will hier nicht noch einmal auf Das zurückkommen, was als Datum dieser Arbeiten, wie sie hier zur Kenntniß der Chemiker gebracht wurden, das Jahr der Veröffentlichung des betreffenden Jahrganges, theilweise mindestens, als das richtigere erscheinen läßt. Nur bezüglich seiner Bemerkung, daß er schon von 1773 an einen Theil der Versuche mitgetheilt habe, aus welchen er gerade so wie Scheele auf die Zusammengesetztheit der atmosphärischen Luft aus zwei ganz verschiedenen elastischen Flüssigkeiten geschlossen habe, muß ich an das S. 163 ff. Gesagte erinnern. Ueber die Zeit der Ausführung und der Veröffentlichung von Scheele's Untersuchungen vgl. S. 76.

dieſe habe ich S. 76 ff. berichtet), welche die letzteren als complicirt und unwahrſcheinlich, und als widerlegt, ſobald die Gewichtsverhältniſſe mit in Betracht gezogen werden, nachweiſt. Dann der in die Memoiren für 1782*) aufgenommenen Abhandlung über ein Mittel, die Einwirkung des Feuers und der Hitze bei chemiſchen Operationen beträchtlich zu verſtärken; das Mittel iſt, Sauerſtoffgas auf eine glühende Kohle (wie ſchon Prieſtley u. A. empfohlen hatten) oder in eine Glasbläſerlampe zu leiten, und des Gedankens, die Verbrennung eines Stromes von brennbarer Luft in einem von Sauerſtoffgas zur Erzeugung hoher Hitzegrade anzuwenden, geſchieht darin bereits Erwähnung; eine Beanſpruchung der ſelbſtſtändigen Entdeckung des Sauerſtoffgaſes für Lavoiſier findet ſich aber auch hier, und zwar zuerſt: Oſtern 1775 habe er die einige Monate früher mit Trudaine gemachte Entdeckung einer bis dahin unbekannten, durch Reduction des Queckſilberpräcipitates per se erhaltenen Luftart zur Kenntniß des Publicums gebracht, welche Luftart Prieſtley nahezu in derſelben Zeit wie er, und wie er glaube ſelbſt vor ihm, entdeckt**), hauptſächlich aus der Verbindung der Mennige und mehrerer anderer Subſtanzen mit Salpeterſäure dargeſtellt und als dephlogiſtiſirte Luft benannt habe (vgl. S. 160 f.). Auf die in den Memoiren für 1782 und 1783***) veröffentlichten Abhandlungen über die Einwirkung ſehr ſtarker, durch Anwendung von Sauerſtoffgas hervorgebrachter Hitze auf verſchiedene Mineralſubſtanzen hier einzugehen, giebt der Inhalt derſelben keine Veranlaſſung ab; bezüglich anderer, für unſere Betrachtung mehr Intereſſe bietender Abhandlungen Lavoiſier's, die in den Memoiren für

*) Sie wurden 1785 veröffentlicht.

**) Später, 1789 in ſeinem Traité de chimie, hat Lavoiſier nicht einmal mehr die Priorität der Entdeckung in dieſer Weiſe für Prieſtley gewahrt, ſondern von dem Sauerſtoff als der Luftart geſprochen, welche durch Prieſtley, Scheele und ihn faſt zu derſelben Zeit entdeckt worden ſei.

***) Die letzteren wurden 1786 veröffentlicht.

1781 bis 1783 enthalten sind, ist aber zu beachten, daß er für die Abfassung derselben durch das Bekanntwerden mit einer bis zum Sommer 1783 ihm verborgen gebliebenen Thatsache von größter Wichtigkeit und die richtige Deutung derselben erst befähigt wurde.

Lavoisier hatte bis dahin seine neue Theorie als eine hingestellt, welche die unbewiesene Annahme des Phlogistons entbehrlich mache und dabei doch für die Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge eine genügende Erklärung gebe. Diese Art der Bekämpfung der Phlogistontheorie war eine ziemlich unwirksame geblieben: kein namhafter Chemiker hatte ihm zugestimmt. Wohl aber waren die Anhänger der Phlogistontheorie zu der Vertheidigung derselben wach gerufen; die schon länger bekannten und die neu entdeckten Thatsachen suchte man, soweit sie den Einzelnen als erhebliche erschienen, im Einklang mit der hergebrachten Lehre oder unter Abänderung derselben, so daß die Annahme des Phlogistons doch immer noch als eine nothwendige, vortheilhafte oder mindestens zulässige gewahrt werde, mit mehr oder weniger Erfolg zu deuten. Ich bespreche diese Versuche, die Phlogistontheorie aufrecht zu erhalten, hier nicht noch einmal eingehender; schon aus der Berichterstattung über die Ansichten der hervorragenderen unter den letzten Anhängern dieser Theorie und über den Zustand des chemischen Wissens vor dem Sturze derselben ist uns, was innerhalb der hier gesteckten Grenzen darüber angegeben werden kann, in genügender Weise bekannt. Aber Etwas war auch damals bereits festgestellt, was sich nach der Phlogistontheorie besser erklärte als nach Lavoisier's neuem System: es war die Bildung der Lösungen von Metallen in Säuren unter Entwickelung von brennbarer Luft. Darüber, daß in allen Lösungen von Metallen in Säuren das Metall verkalkt mit der Säure verbunden ist, war damals bereits kaum bei Einem noch ein Zweifel; diese Wahrheit war von Bergman ganz allgemein und in bestimm-

teſter Weiſe ausgeſprochen worden (vgl. S. 102 und S. 143 Anmerk.) Die Anhänger der alten Lehre konnten, im Weſentlichen ſo wie es Cavendiſh (vgl. S. 69) gethan hatte, erklären, wie die Verkalkung der Metalle bei dem Löſen derſelben in Säuren vor ſich gehe: unter Austreten des in den Metallen enthaltenen Phlogiſtons, ſo daß dieſes entweder — für ſich oder in Verbindung mit Waſſer — als brennbare Luft zum Vorſcheine komme, oder daß es ſich mit einem Theile der angewendeten Säure zu einer ſ. g. phlogiſtiſirten Säure vereinige. Die letztere Art der Löſung eines Metalles in einer Säure hatte Lavoiſier richtig gedeutet, dahin nämlich, daß dabei der angewendeten Säure Sauerſtoff entzogen werde: ſo bei der Unterſuchung der Löſung des Queckſilbers in Salpeterſäure (vgl. S. 169 f.) oder in Vitriolſäure (vgl. S. 174). Aber bezüglich der erſteren Art der Löſung eines Metalles in einer Säure blieb er auf die Vermuthung beſchränkt, daß auch hier ein Reductionsproduct der angewendeten Säure entſtehen möge. Daß bei jeder Löſung eines Metalles in einer Säure die ſich entwickelnde Luftart aus der angewendeten Säure durch Zerſetzung derſelben ſtamme und je nach der Natur der Säure andere Eigenſchaften habe, ſagte er ausdrücklich in der erſteren der beiden Abhandlungen, an welche ſo eben zu erinnern war (der S. 168 ff. beſprochenen); und in der Abhandlung über den Pyrophor (vgl. S. 174) fand er nicht nur eine bei der Verbrennung Kohlenſäure gebende brennbare Luft (es war Kohlenoxyd) von der bei der Löſung von Metallen in Säuren ſich entwickelnden verſchieden, ſondern glaubte er für die letztere ſelbſt wieder mehrere Arten, je nach der Bereitung mittelſt Vitriolſäure oder Salzſäure, unterſcheiden zu ſollen, und hielt er es für wahrſcheinlich, daß jede dieſer Arten bei ihrer Verbrennung wieder eine ähnliche Säure gebe, wie die, welche zu ihrer Bereitung gedient hatte. Im Zuſammenhange mit ſolchen Anſichten ſprach er in der Abhandlung über die Verbrennung, über welche S. 175 f. zu berichten war, die Behauptung aus, daß bei jeder eigentlichen Verbrennung der verbrannte Körper durch

das Zutreten der Substanz, welche sein Gewicht größer werden lasse, zu einer Säure umgewandelt werde. Und die vorgefaßte Meinung, auch bei der Verbrennung der mittelst Metalle und wässeriger Säuren entwickelten brennbaren Luft müsse eine Säure resultiren, ließ ihn bei seinen im Herbst 1777 wie im Winter 1781 auf 1782 zur Feststellung, was bei dieser Verbrennung entstehe, unternommenen Versuchen (er selbst hat später über sie Mittheilung gemacht) einfach Nichts finden, was hierüber Aufschluß gegeben hätte (bei den letzteren Versuchen wurde die schöne Wahrnehmung gemacht, daß auch ein Strom von Sauerstoffgas in einer Atmosphäre von brennbarer Luft mit Flamme brennt); die Anwendung von Wasser und den wässerigen Lösungen alkalischer Substanzen, um das erwartete Verbrennungsproduct zu binden, ließ ihn Das, was dabei sich bildet, nicht erkennen.

Die Geschichte dieser Erkenntniß, welche die Grundlage der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers gewesen ist, bezeichnete Lavoisier später selbst (1789, in seinem Traité de chimie) als eine bestrittene. Sie ist es in der That, noch darüber hinaus wie Lavoisier es meinte, welcher da wohl zunächst eine Bestreitung der von ihm selbst erhobenen Ansprüche im Sinne hatte. Die Geschichte der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers ist eine ziemlich verwickelte, und sie hier in der Ausführlichkeit darzulegen, welche sie verdient, und meine Ansicht bezüglich ihrer in genügender Weise zu begründen, würde die Grenzen, welche ich für dieses Buch einzuhalten habe, überschreiten lassen; an einem anderen Orte*) gebe ich die Einzelnheiten dieser Geschichte und die nöthigen Belege für Das, was ich in dem Folgenden nur nach den Hauptpunkten resumiren darf, immerhin aber soweit etwas eingehender zu besprechen habe, als die Entdeckung der Zusammensetzung des

*) In dem dritten Stücke meiner Beiträge zur Geschichte der Chemie.

Waſſers für den Abſchluß des chemiſchen Syſtemes Lavoiſier's Bedeutung hat.

Daß bei der zwiſchen gewiſſen Metallen und Säuren ſtattfindenden Einwirkung eine Luftart entwickelt wird, welche brennbar iſt und mit gewöhnlicher Luft gemiſcht bei Annäherung einer Flamme explodirt, war bereits im ſiebenzehnten Jahrhundert bekannt. Von anderen brennbaren Luftarten wurde die in der angegebenen Weiſe entwickelte nicht als weſentlich verſchieden betrachtet, und auch ſpäter noch, nach der Unterſcheidung mehrerer Luftarten als durchaus ungleichartiger Körper, wurde Eine brennbare Luft als exiſtirend angenommen, und bei der Beſprechung von Verſuchen mit derſelben findet man zwar öfters angegeben, wie die angewendete brennbare Luft bereitet war, öfters aber auch eine derartige Angabe, als nicht erheblich in Betracht kommend, fehlend. Namentlich gilt Dies noch für Prieſtley, welcher 1775 angab, daß brennbare Luft mit ſ. g. dephlogiſtiſirter gemiſcht ſtärker explodire, als mit gemeiner Luft gemiſcht, und daß die ſtärkſte Exploſion ſtatt habe bei Entzündung eines Gemiſches, das zu $^2/_3$ Volum aus brennbarer, zu $^1/_3$ aus dephlogiſtiſirter Luft beſtehe.

Was bei der Entzündung der brennbaren Luft reſultire, blieb zunächſt unbekannt. Der vergeblichen Verſuche, Dies zu erkennen, welche Lavoiſier wiederholt anſtellte, wurde bereits (S. 184) gedacht; die Andeutungen über die Natur des Productes dieſer Verbrennung, welche ſich bis dahin aus Beobachtungen Anderer hätten entnehmen laſſen, waren unbeachtet und unbenutzt geblieben. Prieſtley veröffentlichte 1777 eine Mittheilung Warltire's an ihn, daß nach dem Erlöſchen der Flamme von brennbarer Luft, welche man in einem mit Waſſer abgeſperrten Luftraume brennen ließ, Etwas wie ein Nebel ſich zeigte; Macquer erwähnte 1778 der Wahrnehmung, daß ein in die Flamme der brennbaren Luft gehaltener kalter Körper ſich mit Waſſer beſchlug; bei Verſuchen von Warltire und

Prieſtley, welche in der erſten Hälfte des Jahres 1781 über die, mittelſt des electriſchen Funkens in geſchloſſenen Gefäßen eingeleitete Exploſion eines Gemiſches von brennbarer und gemeiner Luft angeſtellt und bald bekannt wurden, blieb auch nicht unbemerkt, daß die innere Wandung des Gefäßes nach der Exploſion mit Feuchtigkeit beſchlagen war. Das bei dieſen Verſuchen ſich zeigende Waſſer wurde, ſoweit der Urſprung deſſelben überhaupt ſich in Betracht gezogen findet, lediglich als aus der angewendeten Luft ausgeſchiedene Feuchtigkeit angeſehen; davon, daß bei dieſen Exploſionen eine rußige Subſtanz zum Vorſchein komme, war auch die Rede; für Warltire hatten dieſe Verſuche weſentlich in der Richtung Bedeutung, daß durch ſie die Vermuthung geprüft und anſcheinend beſtätigt werde, das Entweichen der in dem Gefäße bei der Exploſion frei werdenden Wärme ſei von einer Verminderung des Gewichtes deſſelben begleitet, während Prieſtley ihnen lediglich als unterhaltenden Experimenten Beachtung ſchenkte.

An die zuletzt beſprochenen Verſuche knüpften die Unterſuchungen von Cavendiſh an, über welche S. 71 f. berichtet wurde; angegeben habe ich da bereits, daß und wie er es feſtſtellte, bei Verbrennung der durch Löſen von Metallen in Säuren entwickelten brennbaren Luft werde dieſe und der verzehrte Theil der gemeinen Luft oder die verzehrte dephlogiſtiſirte Luft ohne Gewichtsverluſt zu Waſſer umgewandelt, und Waſſer ſei das Product der Verbrennung der erſteren Luftart.

Cavendiſh ſelbſt hat angegeben, daß ſeine Verſuche, welche auf die Exploſion der brennbaren Luft mit gemeiner und mit dephlogiſtiſirter Luft Bezug haben, alle im Sommer 1781 angeſtellt worden ſeien und daß er Prieſtley von ihnen Kenntniß gegeben habe. — Bekanntſchaft Prieſtley's mit dieſen Verſuchen ergiebt ſich dann auch aus einer Abhandlung des Letzteren über das Phlogiſton und die ſcheinbare Umwandlung von Waſſer in Luft, welche Abhandlung, vom April 1783 datirt, im Juni deſſelben Jahres vor der Königlichen Geſellſchaft zu London geleſen wurde. Prieſtley erwähnte hier, daß nach

der Anſicht Watt's Waſſer durch ſehr ſtarkes Erhitzen des Dampfes zu Luft umwandelbar ſein möge, und beſchrieb dann Verſuche über anſcheinende Umwandlung des Waſſers in Luft bei dem Erhitzen des erſteren unter Anwendung von irdenen (poröſen) Apparaten. Weiterhin nahm er Bezug auf Cavendiſh's Verſuch über die Rückverwandlung der Luft in Waſſer durch Zerſetzung der erſteren mittelſt zugefügter brennbarer Luft, und ſprach er von eigenen hierüber angeſtellten Verſuchen, welche auch ihm ergeben hätten, daß bei der Exploſion eines Gemiſches von brennbarer und dephlogiſtiſirter Luft, ſelbſt wenn beide Luftarten nicht mit Waſſer in Berührung geweſen ſeien, Waſſer zum Vorſcheine komme, deſſen Gewicht, direct beſtimmt, dem der zerſetzten (verſchwundenen) Luft zu entſprechen ſcheine. Was Prieſtley als durch ſeine Verſuche ergeben oder beſtätigt betrachtete, konnte er aus ihnen ſelbſt nicht abgeleitet haben; abgeſehen davon, wie roh und unſicher ſeine Ermittelung der Menge des erhaltenen Waſſers war und daß darüber, wie das Gewicht der verſchwundenen Gaſe beurtheilt worden ſei, jede Angabe fehlt, war Dies ſchon nach der Natur des Gasgemiſches, mit welchem er operirte, unmöglich: nach ſeiner eigenen Ausſage war die brennbare Luft für ſeine Verſuche durch Erhitzen von Holzkohle (unter Mitwirkung von Waſſerdampf, was aber damals nicht beachtet wurde) dargeſtellt, während die dephlogiſtiſirte Luft durch Erhitzen von Salpeter bereitet war. Was ihm Cavendiſh über ſeine Verſuche bezüglich der Verbrennung der durch Löſung von Metallen in Säuren erhaltenen brennbaren Luft mitgetheilt hatte, ſcheint Prieſtley als auch aus ſeinen eigenen, zur Prüfung dieſer Reſultate obenhin und unter Confuſion der nach verſchiedenen Weiſen bereiteten Arten brennbarer Luft angeſtellten Verſuchen ſich ergebend angenommen zu haben.

Ohne Bezugnahme auf Cavendiſh, ſoweit ſich erſehen läßt, theilte Prieſtley im März 1783 an Watt als Ergebniß ſeiner Verſuche mit, daß bei der durch den electriſchen Funken eingeleiteten Exploſion eines abgeſchloſſenen Gemiſches von

trockner dephlogiſtiſirter und trockner brennbarer Luft die Luft zum Verſchwinden gebracht werde, aber Waſſer zum Vorſcheine komme, deſſen Gewicht dem der angewendeten Luft gleich ſei. Watt ſetzte im April 1783 mehrere Freunde brieflich davon in Kenntniß, welche Schlußfolgerung bezüglich der Natur des Waſſers er aus dieſer Thatſache ziehe. Brennbare Luft ſei (wie namentlich daraus hervorgehe, daß ſie durch Metallkalke unter Reduction derſelben abſorbirt werde) Phlogiſton ſelbſt, und Waſſer eine aus brennbarer Luft oder Phlogiſton und dephlogiſtiſirter Luft unter Verluſt eines Theiles der latenten Wärme derſelben gebildete Verbindung. Namentlich in einem gegen Ende April an Prieſtley nach London gerichteten Briefe legte Watt dieſe ſeine Theorie über die Natur des Waſſers, zuſammen mit ſeinen Vorſtellungen über die der brennbaren Luft und die der dephlogiſtiſirten Luft (daß dieſelbe Waſſer ſei, welchem Phlogiſton entzogen und Wärme- und Lichtſtoff zugefügt ſei) nebſt der Erörterung einiger anderer ſich anſchließender Gegenſtände, auch der Umwandlung von Waſſer in Luft, dar. — In dieſen Briefen iſt zuerſt die Anſicht ausgeſprochen, daß das Waſſer etwas Zuſammengeſetztes ſei; kein Schriftſtück liegt aus ebenſo früher Zeit vor, in welchem dieſelbe Schlußfolgerung als eine von Cavendiſh aus ſeinen Verſuchen gezogene angegeben wäre. Was die von Watt als Beſtandtheile des Waſſers betrachteten Subſtanzen betrifft, ſo iſt neben der dephlogiſtiſirten Luft als dem einen, Phlogiſton oder brennbare Luft als der andere genannt. Viel iſt darüber discutirt worden, ob, was ſich hier als Phlogiſton oder brennbare Luft bezeichnet findet, als identiſch mit Dem, was ſpäter Waſſerſtoff genannt wurde, zu nehmen ſei. Ich bemerke bezüglich dieſer Frage hier nur Folgendes. Von der Darſtellungsweiſe für das als brennbare Luft Bezeichnete iſt bei Watt nicht die Rede; er nahm offenbar wie Prieſtley die Exiſtenz Einer brennbaren Luft an, und dieſe ſei Phlogiſton in Luftform. Das Phlogiſton war ihm aber noch ein Grundſtoff, welcher auch in den Metallen, der Kohle, dem Schwefel, dem Phosphor u. A. enthalten ſei. Ausdrücklich hob Watt da-

mals wie später hervor, daß sich dephlogistisirte Luft mit Phlogiston auch zu Anderem als Wasser vereinigen könne; die fixe Luft (die Kohlensäure) hielt er z. B. für eine Verbindung aus denselben Bestandtheilen, welche er auch in dem Wasser annahm, und die phlogistisirte Luft (der Stickstoff) sei gleichfalls eine Verbindung aus Phlogiston und dephlogistisirter Luft.

Jener Brief Watt's an Priestley war zur Vorlage an die Königliche Gesellschaft zu London bestimmt. Die Vorlage unterblieb dann auf Watt's Wunsch, weil neuere Versuche Priestley's ihm die vermeintliche Umwandlung des Wassers in Luft in etwas anderem Licht erscheinen ließen als früher; der Inhalt des Briefes wurde indessen mehreren Mitgliedern jener Gesellschaft, darunter auch Cavendish's Freund Blagden bekannt. Letzterer hat später (in einem 1786 veröffentlichten Schreiben an Crell) angegeben, daß im Frühjahr 1783 ihm und einigen Anderen Cavendish als Resultat seiner Versuche mitgetheilt habe, dephlogistisirte Luft sei Wasser, das seines Brennbaren beraubt sei, und Wasser dephlogistisirte Luft, welchem Phlogiston zugetreten sei; und daß um dieselbe Zeit man die Nachricht nach London gebracht habe, Watt sei zu einer ähnlichen Ansicht gekommen. — Blagden setzte im Sommer 1783 in Paris Lavoisier von diesen Versuchen und Ansichten in Kenntniß (vgl. S. 142 Anmerk.), und Dieser stellte gemeinsam mit Laplace im Juni 1783 den Versuch an, in einem abgeschlossenen Raume zugeleitete brennbare Luft mittelst zugeleiteter dephlogistisirter Luft zu verbrennen. Wasser wurde in erheblicher Menge erhalten; daß das Gewicht desselben dem der verzehrten Luftarten entspreche, wurde eher indirect daraus geschlossen, daß bei dem Verschwinden der letzteren nichts Anderes als Wasser erhalten worden war, als aus einer directen Ermittelung. Von diesem Resultate machten Lavoisier und Laplace sofort der Pariser Akademie Mittheilung und zugleich von der Schlußfolgerung, daß das Wasser keine einfache Substanz sondern aus den beiden genannten Luftarten zusammengesetzt sei. — Zu demselben Resultate, was das Auftreten von Wasser bei dem Ver-

brennen der mittelst Eisen und verdünnter Vitriolsäure entwickelten brennbaren Luft betrifft, kam bald nachher Monge durch einen in ähnlicher Weise zu Mézières angestellten Versuch, bei welchem auch das Gewicht der verzehrten Gase mit größerer Sorgfalt festgestellt und eine sehr annähernd eben so große Menge Wasser erhalten wurde.

Lavoisier las dann im November 1783 vor der Pariser Akademie eine Abhandlung über die Natur des Wassers und über Versuche, welche zu beweisen scheinen, daß diese Substanz nicht ein eigentliches Element sondern der Zersetzung und Wiederzusammensetzung fähig ist*). Als die Möglichkeit der Synthese des Wassers beweisend wird hier der im Juni von Lavoisier und Laplace ausgeführte Versuch besprochen, welcher angestellt worden sei zur Prüfung des von Cavendish gefundenen Resultates, daß bei dem Verbrennen von brennbarer Luft in trocknen Gefäßen eine bemerkliche Menge Feuchtigkeit sich ausscheide; es wird auf den von Monge ausgeführten Versuch Bezug genommen und weiter erwähnt, daß nach neueren Nachrichten auch Cavendish denselben Versuch in verschiedener Weise mit demselben Resultate wiederholt habe. Zur Zersetzung des Wassers habe Lavoisier in eine mit Quecksilber gefüllte und abgesperrte Glasglocke etwas Wasser und Eisenfeile gebracht; unter Verkalkung des Eisens durch Aufnahme von dephlogistisirter Luft aus dem Wasser habe sich der andere Bestandtheil desselben, brennbare Luft, entwickelt. Ein weites Feld von Versuchen eröffne sich jetzt, und Veranlassung sei für Lavoisier gegeben, zu glauben, daß häufig Wasser da zersetzt werde, wo man bisher Zersetzungen anderer Körper angenommen habe. So namentlich bei der Lösung der Metalle in Vitriolsäure, wo — nach Versuchen, welche theilweise gemeinsam mit Laplace ausgeführt seien — die zu der

*) Darüber, was diese Abhandlung in ihrer ursprünglichen Redaction enthielt, giebt die Mittheilung über dieselbe im Dezemberhefte des Journal de Physique für 1783 Aufschluß.

Verkalkung nöthige dephlogistisirte Luft aus dem vorhandenen Wasser stamme, während der andere Bestandtheil desselben als brennbare Luft frei werde. Das Wasser werde auch zersetzt bei der geistigen Gährung, wohl auch bei der Vegetation, bei welcher die Bildung der verbrennlichen Substanz der Pflanzen vermuthlich auf der brennbaren Luft aus dem Wasser beruhe, und mit höchster Wahrscheinlichkeit noch bei vielen anderen Operationen der Natur und der Kunst.

Lavoisier's Abhandlung wurde ausführlicher und mit mehrfachen Zusätzen, das Geschichtliche und später erst angestellte Versuche betreffend, 1784 veröffentlicht *). Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers ist hier in der Art dargelegt, wie Lavoisier jetzt sie anerkannt zu sehen wünschte. Es wird zunächst noch unentschieden gelassen, ob es mehrere Arten brennbarer Luft gebe oder im Wesentlichen nur Eine; aber mit Bestimmtheit wird erklärt, daß die brennbare Luft, von welcher in diesem Aufsatze gesprochen werde, die durch Auflösen von Eisen oder Zink in Vitriol- oder Salzsäure zu erhaltende und wegen ihrer in dieser Abhandlung nachzuweisenden Abstammung aus dem Wasser als entzündliche Luft oder entzündliches Princip des Wassers zu bezeichnende sei. Bei dem Verbrennen von etwas weniger als 2 Volumen dieser Luft mit 1 Volum Lebensluft (Sauerstoffgas) in geschlossenem Raume verschwinden beide Luftarten und an ihrer Stelle finde man ein gleich großes Gewicht Wasser. Die Anteriorität der Entdeckung dieser Thatsache sei angezweifelt worden, bemerkte Lavoisier, und er wolle angeben, wie er zu ihr geführt worden sei. Die Entdeckung wird nun als in weiterer Verfolgung der von Lavoisier schon früher (vgl. S. 184) fruchtlos unternommenen Versuche, durch Lavoisier und Laplace im Juni 1783 selbstständig gemacht hingestellt; von Macquer's Wahrnehmung (vgl. S.

*) Als vor der Akademie gelesen im November 1783 und mit dem Bemerken, daß Zusätze, welche sich auf die nachher von Lavoisier und Meusnier ausgeführte Untersuchung beziehen, gemacht seien, in den Memoiren für 1781.

185) wird als einer von Lavoisier früher nicht gekannten gesprochen, Dessen, was Cavendish gefunden habe, jetzt lediglich in der S. 141 Anmerk. hervorgehobenen Weise erwähnt, aber Monge's Versuch als eines einige Tage nach Anstellung des Versuches von Lavoisier und Laplace den Letzteren bekannt gewordenen gedacht. Ziehe man außer diesen ersten Versuchen auch neuere, von Lavoisier und Meusnier gemeinsam ausgeführte in Betracht, so scheine sich zu ergeben, daß für die Bildung von Wasser sich 12 Volume Lebensluft mit 22,924 Volumen brennbarer Luft vereinigen, was dem Gewichte nach 86,87 Procent des ersteren und 13,13 Procent des letzteren Bestandtheiles entspreche *). Zur Vervollständigung des durch die Synthese des Wassers erbrachten Beweises, daß dieser bisher als ein Element betrachtete Körper ein zusammengesetzter sei, müsse der letztere aber auch zerlegt werden. Eine Zerlegung des Wassers erscheine als möglich durch die Einwirkung einer Substanz, welche zu dem einen der Bestandtheile größere Verwandtschaft habe als der andere. Für verschiedene Substanzen: Eisen, Zink und Kohle, sei die große Verwandtschaft zum Sauerstoff Lavoisier bereits bekannt gewesen; auf Angaben Anderer nimmt er hier Bezug, welche er jetzt richtig als Wegweiser deutete, wie die Zerlegung des Wassers zu bewirken sei: daß brennbare Luft nach Bergman's Angabe bei dem Verkalken von Eisenfeile in reinem Wasser, nach Fontana's Wahrnehmung bei dem Auslöschen glühender Kohlen in Wasser, nach einer an Sage aus Deutschland gekommenen Benachrichtigung bei dem Ablöschen von glühendem Eisen unter Wasser sich entwickelt; und Lavoisier theilt auch die ihm von Laplace im September

*) Darauf, wie Lavoisier in späterer Zeit für die Zusammensetzung des Wassers wiederholt etwas andere Verhältnisse als die richtigeren betrachtete, kann ich hier nicht eingehen; viele und wichtige Berechnungen hat er unter Zugrundelegung des Resultates ausgeführt, welches ihm Versuche ergaben, die er mit Meusnier im Anfange des Jahres 1785 anstellte: daß das Wasser 85 Procent Sauerstoff und 15 Procent Wasserstoff enthalte.

1783 ausgesprochene Vermuthung mit, daß die Entwickelung von brennbarer Luft bei dem Lösen von Metallen in Säuren auf einer Zersetzung des vorhandenen Wassers beruhen möge. Lavoisier's Versuche über die Zerlegung des Wassers scheinen sich zunächst auf die schon oben erwähnte Zersetzung desselben durch Eisenfeile bei gewöhnlicher Temperatur beschränkt zu haben; nach der Angabe seiner hierüber gemachten Beobachtungen wendet er sich zu der Erörterung, daß bei der durch Priestley beschriebenen Reduction von Metallkalken durch brennbare Luft gleichzeitig Wasser aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werde und hierauf auch, in Folge eines Gehaltes der Holzkohle an dem brennbaren Bestandtheile des Wassers, das Auftreten des letzteren Körpers bei Lavoisier's Versuchen über die Reduction der Mennige mittelst Kohle beruhte. Eine Wiederaufnahme der Versuche über die Zerlegung des Wassers sei für ihn und Meusnier im Winter 1783 auf 1784 durch die Bearbeitung der Aufgabe veranlaßt worden, brennbare Luft für die Füllung von Luftballons in größeren Mengen darzustellen. Diese Versuche leiteten zu der Zersetzung des Wassers durch Einwirkung von Eisen auf dasselbe bei erhöhter Temperatur und zu der Untersuchung, welche metallische Substanzen in der Hitze das Wasser zerlegen. Zersetzung des Wassers finde, wie hier wiederholt wird, in der Natur in großem Maßstab und namentlich bei der Vegetation statt, wo der entzündliche Bestandtheil des Wassers den kohligen Bestandtheil der Pflanzen und Alles, was sie Verbrennliches enthalten, bilde; sie habe auch statt bei der geistigen Gährung, wo ein Theil des kohligen Bestandtheiles des Zuckers sich mit dem säurebildenden des Wassers zu fixer Luft, ein anderer Theil des ersteren Bestandtheiles sich mit dem entzündlichen des Wassers zu Weingeist vereinige, und diese Zusammensetzung des Weingeistes werde durch die Verbrennungsproducte desselben: die Bildung von fixer Luft und Wasser, außer Zweifel gestellt.

Das Jahr 1784 brachte noch die ausführlichere Mittheilung der von Lavoisier und Meusnier gemeinsam angestellten

Versuche über die Zerlegung des Wassers*) durch die Einwirkung von Metallen, namentlich Eisen, und von Kohle in erhöhter Temperatur (die letztere Einwirkung wurde damals noch als Zersetzung des Wassers durch einfache Wahlverwandtschaft unter Bildung von firer Luft und Ausscheidung des entzündlichen Bestandtheiles des Wassers im freien Zustande betrachtet); sodann**) die Abhandlungen von Cavendish***) und von Watt†), in welchen die S. 71 ff. besprochenen Versuche und Schlußfolgerungen des Ersteren, die S. 188 f. besprochenen Ansichten des Letzteren dargelegt sind. Ich brauche nicht über den Inhalt dieser Abhandlungen noch ausführlichere Mittheilungen zu machen, und ich enthalte mich auch hier eines Eingehens auf die so vielfach discutirte Frage, ob Cavendish zu seiner Schlußfolgerung über die Natur des Wassers erst durch die Bekanntschaft mit Watt's Ansicht gekommen sei. — Monge's Abhandlung über das Resultat der Verbrennung der brennbaren Luft mit dephlogistisirter in geschlossenen Gefäßen wurde erst 1786 veröffentlicht††). Seine Versuche umfassen, außer der Construction der für sie ersonnenen Apparate, die Bestimmung der Gewichte gewisser Volume gemeiner, dephlogistisirter und (durch Lösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure erhaltener) brennbarer Luft, und die oft wiederholte Verbrennung eines Gemisches der beiden letzteren in einem und demselben abgeschlossenen Raume; sie seien, giebt Monge an, im Juni und Juli 1783 ausgeführt, im October desselben Jahres wiederholt wor-

*) Gleichfalls in den 1784 veröffentlichten Memoiren der Pariser Akademie für 1781, als vor der Akademie gelesen im April 1784.

**) In den Philosophical Transactions für 1784.

***) Als vor der Königlichen Gesellschaft zu London gelesen im Januar 1784.

†) Als vor derselben Gesellschaft gelesen im April 1784, in Form eines im November 1783 an Deluc gerichteten Schreibens und unter besonderer Hervorhebung des bereits in dem S. 188 erwähnten Brief an Priestley Enthaltenen.

††) In den Memoiren der Pariser Akademie für 1783.

den, und es sei ihm unbekannt gewesen, daß sie von Cavendish bereits einige Monate früher in kleinerem Maßstab und von Lavoisier und Laplace nahezu gleichzeitig unter Anwendung eines etwas geringere Genauigkeit zulassenden Apparates angestellt worden seien. Als Verbrennungsproduct wurde Wasser erhalten, dessen Gewicht dem der verzehrten Gase sehr nahe kam; daraus sei entweder zu schließen, daß das Wasser eine Verbindung der in den beiden Gasen mit Wärmestoff vereinigten verschiedenen Substanzen sei, oder, daß die beiden Gase Verbindungen aus Wasser mit verschiedenen elastischen Flüssigkeiten seien, welche letztere sich bei der Verbrennung zu Wärme und Licht vereinigen. Beide Schlußfolgerungen seien auffallende, und namentlich der ersteren stehen erhebliche Bedenken entgegen; eine Entscheidung über diesen Gegenstand sei erst von späteren Untersuchungen zu erwarten.

Die Geschichte einer der wichtigsten Entdeckungen, mit welchen das chemische Wissen überhaupt bereichert worden ist, hatte ich hier zu erzählen. Wie viele berühmte Namen auch in dem Vorhergehenden, als an dieser Entdeckung betheiligt, zu nennen waren und wie ungleich auch die für verschiedene Forscher geltend zu machenden Ansprüche beurtheilt worden sind: nachdem diese Entdeckung gemacht war, hat Keiner von ihr für die Vervollständigung der Erklärung chemischer Vorgänge und für die Benutzung zu weiteren Schlußfolgerungen solchen Gebrauch zu machen gewußt, als Lavoisier.

Erst nach der Zeit, zu welcher Lavoisier mit der Zusammensetzung des Wassers bekannt wurde, d. h. erst nach dem Sommer 1783, erhielt die wissenschaftliche Welt und zunächst die Pariser Akademie von einer Reihe von Untersuchungen Lavoisier's Kenntniß, welche man nach dem Jahrgange der Memoiren der genannten Gesellschaft, in welchem sie veröffentlicht wurden, viel früher zu datiren versucht sein könnte. Letzteres

gilt übrigens auch für die, in diesen Memoiren für 1780 stehende, an wichtigen Resultaten überreiche erste Abhandlung von Lavoisier und Laplace über die Wärme*), in welcher das Resultat der Versuche dieser Forscher über die latente Schmelzwärme des Eises mitgetheilt ist, das Eis-Calorimeter und die mit demselben über die specifische Wärme mehrerer Körper, über die bei verschiedenen chemischen Vorgängen, namentlich bei Verbrennungen und auch bei dem Athmen von Thieren statthabenden Wärmewirkungen unternommenen Versuche beschrieben und theoretische Erörterungen, ganz besonders auch auf die Thermochemie bezügliche, dargelegt sind, über welche eingehender zu berichten ich mich nur ungern enthalte; aber es stehen diese Untersuchungen doch nicht in so nahem Zusammenhange mit der Reform des chemischen Wissens, daß ich hier die Betrachtung des Vorschreitens derselben durch ein längeres Verweilen bei dieser ausgezeichneten Arbeit unterbrechen dürfte. Die in die Memoiren für 1781**) aufgenommene Abhandlung der nämlichen beiden Forscher über die Absorption von Electricität bei dem Verdampfen der Körper veranlaßt nicht zu einer Besprechung derselben. Kurz zu verweilen haben wir auch nur bei dem (1785) in den Memoiren für 1782 veröffentlichten Aufsatz über die Verbindung der Salpeterluft (des Stickoxyds) mit den athembaren Luftarten und die daraus bezüglich der Gesundheit der letzteren zu ziehenden Schlußfolgerungen***), in welchem Lavoisier die Theorie des Salpetergas-Eudiometers richtiger gab als Cavendish, welcher sich gleichzeitig mit demselben Gegenstande beschäftigte, für den Sauerstoffgehalt der Luft aber zu weniger genauen Resultaten kam†).

*) Dieselbe wurde vor der Pariser Akademie im Juni 1783 gelesen; veröffentlicht wurde sie 1784 in den Memoiren für 1780.

**) 1784 veröffentlicht.

***) Dieser Aufsatz war der Pariser Akademie im Dezember 1783 vorgelegt.

†) Lavoisier leitete aus seinen Versuchen den Sauerstoffgehalt der Luft, den er übrigens noch als möglicherweise wechselnd betrachtete, zu

Mit der Zusammensetzung des Wassers war Lavoisier bekannt bei der Ausführung der Untersuchungen, welche er in seiner, in die Memoiren der Pariser Akademie für 1781*) aufgenommenen Abhandlung über die Bildung der als fixe Luft oder Kreidesäure benannten, von ihm von nun an als Kohlensäure zu bezeichnenden Säure mitgetheilt hat. Hier wurde die seitdem stets festgehaltene Unterscheidung zwischen Kohlenstoff und Kohle mit Bestimmtheit aufgestellt; hier der Wasserstoffgehalt gewöhnlicher Kohle aus der Bildung von Wasser bei dem Verbrennen derselben in Sauerstoff erschlossen, die Menge dieses Wassers aus der Differenz der Gewichte der angewendeten Kohle und des verzehrten Sauerstoffs einerseits und der entstandenen Kohlensäure andererseits bestimmt und aus dieser Menge Wasser auf Grund der bekannten Zusammensetzung des letzteren der Betrag jenes Wasserstoffgehaltes gefolgert; hier aus solchen Versuchen und ähnlichen mit Wachs, unter Annahme genauerer Kenntniß der Gewichte gewisser Volume des Sauerstoff- und des Kohlensäuregases als wirklich erreicht war, aus ähnlich angestellten Versuchen, bei welchen Kohle durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd oder Mennige verbrannt wurde, u. a. die Zusammensetzung der Kohlensäure zu 28 Gewichtsprocenten Kohlenstoff auf 72 Sauerstoff abgeleitet. — Mit der Zusammensetzung des Wassers war Lavoisier bekannt, als er die in die Memoiren der Pariser Akademie für 1782**) aufgenommenen allgemeinen Betrachtungen über die Auflösung der Metalle in den Säuren schrieb, wo er es als etwas noch weniger Bekanntes hinstellte, daß auch bei dieser Auflösung eine Verkalkung der Metalle statt habe, unter Vereinigung des Metalles mit Sauerstoff, welcher aus der angewendeten Säure oder aus dem vorhandenen Wasser stamme; die Auflösung der Metalle in wässerigen Säuren betrachtete er hier in allgemeinster Weise, zur

25,0 bis 25,3 Volumprocenten ab; bezüglich Cavendish's Resultate vgl. S. 70 f.

*) Dieselben wurden, wie bereits erinnert, 1784 veröffentlicht.

**) Dieselben wurden 1785 veröffentlicht.

Darlegung der qualitativen Vorgänge und als Anhaltspunkte zur Angabe der quantitativen Verhältnisse bei denselben Formeln benutzend, für welche er theilweise die seit länger her gebräuchlichen chemischen Zeichen, theilweise neue den ersteren sich anschließende gebrauchte, und die chemischen Erscheinungen suchte er einer Berechnung zu unterwerfen, welche indessen nicht etwa auf die Stöchiometrie Bezügliches anstrebte oder vorbereitete, sondern die Ermittelung, welche Mengen verschiedener Substanzen bei complicirteren chemischen Vorgängen zur Einwirkung kommen, zum Gegenstande hatte und auf die Kenntniß numerischer Werthe für verschiedene Verwandtschaftsgrößen gerichtet war. In dieser Abhandlung setzte Lavoisier noch voraus, man sei vielleicht darüber erstaunt, daß er in keiner der seit den letzten Jahren der Akademie gemachten Mittheilungen auch nur ein einziges Mal das Wort Phlogiston ausgesprochen habe; aber Diejenigen, welche sich des in der früheren Abhandlung über die Verbrennung (vgl. S. 175 f.) hierüber Behaupteten erinnern, würden wohl leicht die Ursache einsehen: nämlich daß er die Existenz dieses Princips als etwas ganz Hypothetisches betrachte; die durch Stahl gemachte Annahme dieses Wesens habe die Chemie, statt sie zu erhellen, zu einer dunkelen und Denen, die sie nicht in ganz eingehender Weise studirt haben, unverständlichen Wissenschaft gemacht; das Phlogiston sei ein Deus ex machina, Etwas was Alles erklären solle und Nichts erkläre, Etwas, dem man der Reihe nach ganz entgegengesetzte Eigenschaften zuschreibe. Er sprach da aus, er werde alsbald in besonderen Abhandlungen hierauf zurückkommen und auf alle für den Nachweis nöthigen Einzelnheiten eingehen, daß die Existenz des Phlogistons in keinerlei Art bewiesen sei und man der Annahme desselben für die Erklärung der physikalischen und chemischen Erscheinungen entbehren könne. Aber was er hierüber zu sagen habe, sei noch nicht zur Reife gediehen, und er müsse zuvor über die Untersuchungen Mittheilung machen, welche er bezüglich der Verwandtschaften des Sauerstoffs zu den verschiedenen Substanzen ausgeführt habe.

An diesen Aufsatz schloß sich ein, gleichfalls in die Memoiren für 1782 aufgenommener über die Ausfällung von Metallen aus den Lösungen derselben durch Metalle*) an. Bergman hatte kurz vorher eine Bestimmung des relativen Gehaltes der verschiedenen Metalle an Phlogiston versucht: fälle ein Metall ein anderes aus, so müsse das sich lösende an das sich ausscheidende das für die Annahme des metallischen Zustandes nöthige Phlogiston geben, und dieselbe Menge Phlogiston also in den verschiedenen Quantitäten des sich lösenden und des sich ausscheidenden Metalles enthalten sein; Lavoisier benutzte Bergman's Bestimmungen unter richtigerer Deutung des Vorganges: daß diese verschiedenen Quantitäten der beiden Metalle sich mit gleichviel Sauerstoff zu den in Lösung eingehenden Oxyden verbinden, und unter Zuziehung seiner eigenen Ermittelung des absoluten Sauerstoffgehaltes des Quecksilberoxydes leitete er aus jenen Bestimmungen den mehrerer anderer Oxyde ab. Ein anderer in demselben Jahrgange der Memoiren stehender Aufsatz**) handelte dann über die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den verschiedenen Substanzen, mit welchen er sich zu vereinigen vermag; Lavoisier stellte hier diese Substanzen in der Reihenfolge zusammen, nach welcher die Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff eine kleinere wird, an die Form sich anschließend, welche schon lange für solche Angaben die übliche gewesen war (vgl. S. 106 f.); die Verwandtschaftsäußerungen auf nassem Wege sind die von ihm vorzugsweise berücksichtigten und er hat ausführliche Erläuterungen darüber gegeben, welche Thatsachen er der Aufstellung dieser Verwandtschaftstabelle zu Grunde legte. Und derselbe Jahrgang der Memoiren enthält auch noch seine Abhandlung über die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Eisen***), welche zur Kenntniß der verschiedenen

*) Dieser Aufsatz war der Pariser Akademie vorgelegt im Dezember 1783.

**) Derselbe wurde der Pariser Akademie gleichzeitig mit dem vorbesprochenen vorgelegt.

***) Als gleichzeitig mit den beiden vorhergehenden Aufsätzen der Pariser Akademie vorgelegt.

Oxydationsstufen dieses Metalles erheblich beigetragen hat, und eine über die Natur der Luftarten, die sich aus einigen gährenden thierischen Substanzen entwickeln.

Aber schärfer ging jetzt Lavoisier vor gegen die Phlogistontheorie in der Auffassung derselben, wie sie Viele noch als mit den neueren Entdeckungen verträglich betrachteten, und geradezu gegen die Annahme des Phlogistons überhaupt. Die in die Memoiren der Pariser Akademie für 1783*) aufgenommenen neuen Betrachtungen über die Gewichtszunahme, welche bei dem Verbrennen des Schwefels und des Phosphors statt hat, und über die Ursache, auf welcher dieselbe beruht, richteten sich namentlich gegen Bergman's Ansicht, daß der Gehalt an gebundener Wärme das Gewicht eines Körpers mitbedingen könne (vgl. S. 83), und gegen die von diesem Chemiker getheilte Ansicht Scheele's, daß die Verminderung des Volumes der Luft bei Verbrennungen in ihr auf dem Zusammentreten von s. g. Lebensluft (Sauerstoff) und Phlogiston zu Wärme beruhe (vgl. S. 77 f.). Lavoisier zeigte — der Versuch erinnert an einen von Cavendish (vgl. S. 71) angestellten —, daß bei dem Verbrennen von Phosphor in einem festgeschlossenen Gefäße keine Gewichtsabnahme des Ganzen statt hat, wie es der Fall sein müßte, wenn der freiwerdenden und entweichenden Wärme Gewicht zukäme, und daß auch Wasser, welches in Glasgefäße eingeschmolzen ist, tropfbar-flüssig und gefroren, trotz der minderen Menge gebundener Wärme im letzteren Falle, genau dasselbe Gewicht zeigt; in der bestimmtesten Weise wies er die von den genannten Chemikern gegebene Erklärung der Verbrennungserscheinungen als eine unzulässige zurück. — Einen noch schwereren Schlag gegen das ältere chemische System führte Lavoisier in der, in denselben Jahrgang der Memoiren aufgenommenen Abhandlung: Betrachtungen über das Phlogiston, als Fortsetzung zu der 1777**) veröffentlichten Theorie der

*) Dieselben wurden 1786 veröffentlicht.

**) Lavoisier meinte damit, daß die S. 175 f. besprochene Abhandlung über die Verbrennung in dem Jahrgange der Memoiren der

Verbrennung und der Verkalkung. Er hob hier hervor, daß die Entdeckung, die reine oder s. g. Lebensluft bestehe aus einer eigenthümlichen Substanz und Wärmestoff, die Erklärung der Verbrennungs- und Verkalkungserscheinungen erstaunlich vereinfacht habe. Aber wenn sich jetzt Alles in genügender Weise ohne Zuziehung des Phlogistons erklären lasse, so werde es schon hierdurch im höchsten Grade wahrscheinlich, daß dieses gar nicht existire und die Annahme desselben etwas ganz Unnöthiges sei. Wenn er sich aber auch mit diesem negativen Beweise vielleicht begnügt haben könnte, so sei es doch nun an der Zeit, daß er sich in bestimmterer Weise über eine Ansicht ausspreche, welche er als eine für die Chemie verderbliche betrachte und die ihm die Fortschritte dieser Wissenschaft erheblich verzögert zu haben scheine. Stahl habe seinen Ruhm durch zwei Entdeckungen begründet, welche immerwährende Wahrheiten und von jedem System unabhängig seien: daß die Verkalkung der Metalle ein mit der Verbrennung ganz übereinstimmender Vorgang sei, und daß die Brennbarkeit von einem Körper auf einen anderen übertragen werden könne. Stahl habe die Uebertragung dieser Eigenschaft als auf der Uebertragung eines bestimmten Stoffes, des Phlogistons, beruhend betrachtet, welchem er auch Gewicht zuerkannt habe. Damit stehe, was bezüglich der Gewichtszunahme bei der Verkalkung constatirt sei, in Widerspruch, und die Versuche einzelner Anhänger der Phlogistontheorie, die letztere auch mit diesen Thatsachen in Einklang zu bringen, seien, wenn auch für Manches Etwas wie eine Erklärung ermöglichend, doch unzureichend; er weist Dieses in Einzelnheiten nach, in deren Verfolgung wir hier nicht eingehen können, aber außerdem auch, wie weit sich diese neueren Abänderungen der Phlogistontheorie von der ursprünglichen Lehre Stahl's entfernen; er deckt die Widersprüche auf, in welche die Anhänger der Phlogistontheorie bei ihren Erklärungen gefallen waren, auch bezüglich der Mein-

Pariser Akademie für 1777 stehe; veröffentlicht wurde dieser Jahrgang erst 1780.

ungen, welche Eigenschaften der Körper noch außer der Brennbarkeit auf einem Gehalt an Phlogiston beruhen sollen. Alle diese Betrachtungen rechtfertigen nach Lavoisier seine Behauptung, daß die Chemiker aus dem Phlogiston ein unbestimmtes Princip gemacht haben, welches nicht streng definirt sei und sich gerade deßhalb allen Erklärungen anpasse, für die man es benutzen wolle; wie ein wahrer Proteus wandele es in jedem Augenblicke seine Gestalt. Es sei Zeit, die Chemie zu einer strengeren Art zu urtheilen zurückzuführen, thatsächlich Festgestelltes von Theoretischem und Hypothetischem zu scheiden. Bevor Lavoisier Dies in der Darlegung seiner eigenen Ansichten über die Verbrennung und Verkalkung versucht, erörtert er noch einmal die Natur der Wärme und die Wirkungen derselben; dann geht er zu der Besprechung der hauptsächlichsten Vorgänge über, welche bei der Verbrennung und der Verkalkung stattfinden, und erklärt dieselben nach seinem Systeme; auch hierfür brauchen wir ihm nicht mehr in die Einzelnheiten zu folgen. Er schließt diese Abhandlung mit dem Ausspruch, er habe in ihr nur neue Beweise für seine bereits 1777 veröffentlichte Verbrennungstheorie geben und zeigen wollen, daß Stahl's Phlogiston lediglich etwas Eingebildetes sei und ohne Annahme dieses Wesens sich die Thatsachen einfacher und leichter erklären lassen, als mit derselben; er erwarte nicht, daß seine Ansichten sofort angenommen werden, bei der Schwierigkeit für Viele, von gewohnten Vorstellungen abzugehen; die Zeit habe die hier dargelegten Ansichten zu bestätigen oder zu beseitigen, aber mit großer Befriedigung sehe er jetzt schon, daß die ohne vorgefaßte Ansicht in das Studium der Wissenschaft Eintretenden, die unbefangenen Mathematiker und Physiker nicht mehr an das Phlogiston in dem Sinne Stahl's glauben und die ganze Lehre von demselben mehr als ein hinderndes denn als ein nützliches Gerüste für den Weiterbau der Chemie betrachten.

In der That: blickt man auf Die, welche zuerst mit Lavoisier gemeinsam oder in seinem Geiste arbeiteten, so fin-

det man Solche, welche der Mathematik und mathematischen Physik vorzugsweise ihre Kräfte zugewendet haben: Männer wie Laplace, Meusnier, Monge. Unter den Chemikern hatte Lavoisier mit seinen Ansichten lange Zeit so gut wie allein gestanden. Erst nachdem die Zusammensetzung des Wassers außer Zweifel gestellt war, und da noch zögernd, begannen mehrere Chemiker, deren Namen bereits bekanntere geworden waren, dem neuen Systeme zuzutreten: nachdem Berthollet schon 1785 die Phlogistontheorie aufgegeben hatte, Fourcroy am Ende des Jahres 1786, und dann auch Guyton-Morveau. Und diese Männer halfen, nachdem der Sieg der neuen Theorie Lavoisier's entschieden war, diese gegen die Einwürfe vertheidigen, welche man ihr von mehreren Seiten immer noch entgegenstellte.

Denn schwer nur entschlossen sich Viele, von der ihnen allein geläufigen Phlogistontheorie abzugehen, die gleichsam die Grundlage ihrer wissenschaftlichen Thätigkeit gewesen war und mit welcher sie sich wie verwachsen fühlten. Wie groß jedoch auch die Zahl Derer war, die dem älteren Systeme gerade aus diesem Grunde längere Dauer zu fristen suchten, wie hervorragend durch einzelne Arbeiten auch Manche unter ihnen dastanden — Alle waren zu der Zeit, bis zu welcher die Berichterstattung über die Reform der Chemie jetzt fortgeführt ist, innerlich bereits besiegt; stets neue Annahmen, stets andere Wendungen dünkten ihnen selbst als nothwendig, die Annahme des Phlogistons zu rechtfertigen oder in irgend einer Weise zu erhalten. Aber wenn es als nöthig erschien, die Arbeiten, durch welche Lavoisier das chemische System umgestaltete, mehr ins Einzelne zu verfolgen, als Dies für andere, dieses System weiter ausbildende und abändernde gestattet sein wird: Das erscheint mir nicht als nöthig, auch die letzten Vertheidigungen der Phlogistontheorie und die Widerlegungen derselben noch specieller zu betrachten; selbst auf die letzten (1787 noch gemachten) Anstrengungen Kirwan's, deren Prüfung Lavoisier und seinen da bereits gewonnenen Anhängern einmal mehr Gelegenheit bot, die ganze Ueberlegen-

heit der Ansichten des Ersteren über die von Kirwan vertheidigten zu zeigen, selbst auf Priestley's noch über Lavoisier's Lebenszeit hinaus fortgesetzte Bemühungen, das neue System zu widerlegen, gehe ich hier nicht ein. Lavoisier war es gegönnt, den Sieg der Ansichten, zu welchen er sich während einer Reihe von Jahren erhoben hatte, noch zu erleben; die diesen Ansichten entsprechende chemische Nomenclatur, welche er gemeinsam mit Anderen, namentlich mit Guyton-Morveau 1787 ausarbeitete, gab denselben einen Ausdruck, welcher viele Jahrzehnte lang im Wesentlichen ungeändert geblieben ist; fest und abgerundet stand Lavoisier's chemisches System da, als er es 1789 in seinem Traité de chimie zusammenfaßte. Für Lavoisier kam noch die Zeit, wo er fast mehr den Ansprüchen Eines, der die neue Lehre nun mitrepräsentiren wollte, gegenüber sich zu wahren hatte, daß er und er allein eine die Chemie umgestaltende Theorie erfaßt und zur Anerkennung gebracht hatte, als daß eine weitere Begründung oder Vertheidigung dieser Theorie ihm noch als nöthig erschienen wäre. Die Phlogistontheorie war durch ihn beseitigt, eine neue Zeit für die Chemie eingeleitet.

Das ist die Geschichte der Revolution in den chemischen Ansichten, welche sich gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts vollzog; Das die Wirksamkeit des Mannes, welcher sie durchführte, soweit sie für unsere Wissenschaft und speciell für die Aufstellung eines neuen Systemes derselben in Betracht kommt. Denn nicht einmal alle rein chemischen Arbeiten Lavoisier's umfaßt der Bericht, welchen ich auf den vorhergehenden Blättern zu geben versuchte; nur diejenigen, welche für die Entwickelung und Begründung seines Systemes von besonderer Wichtigkeit sind und Stufen seines Vorschreitens bezeichnen, habe ich hier etwas ausführlicher besprochen, solche hingegen nicht mehr, welche nach Feststellung dieses Systemes nur Anwendungen und Ver-

werthungen der da bereits festgestellten Erkenntniß waren. Dahin gehört namentlich noch seine, in die Memoiren der Pariser Akademie für 1784 *) aufgenommene Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffes mit Weingeist, Oel und verschiedenen brennbaren Körpern, in welcher er die Zusammensetzung derartiger organischer Substanzen zu bestimmen suchte und Resultate erlangte, deren Genauigkeit sich erst dann herausstellt, wenn man sie mit Benutzung richtigerer Zahlenwerthe für die als bekannt vorauszusetzenden Hülfsgrößen umrechnet, als sie ihm zu Gebote standen; dahin gehört, was er nachher noch für die Ermittelung der Zusammensetzung organischer Verbindungen gearbeitet hat, unter Anwendung von Methoden, welche den später als bewährt befundenen schon ganz nahe kamen; dahin auch, was die Erklärung gewisser chemischer Vorgänge betrifft, die sich gerade auf solche Ermittelungen stützt, und namentlich die in seinem Traité de chimie 1789 gegebene Theorie der geistigen Gährung. Aber auch Untersuchungen, welche noch außer den bereits im Vorhergehenden erwähnten physikalische Gegenstände betreffen, Leistungen, welche für die Physiologie von hoher Wichtigkeit waren, solche, welche der Mineralogie angehören und welche die Technik zu fördern geeignet waren, müssen hier unbesprochen bleiben, und auch Lavoisier's Bestrebungen, Anhaltspunkte für die Statik des Landbau's, für die meteorologische Kenntniß Frankreichs zu gewinnen. Wie vielseitig bewährte sich die Kraft dieses Mannes; aber auch, wenn wir unseren Blick nur auf den der Chemie und nächstliegenden Theilen der Physik angehörigen Arbeiten verweilen lassen: welches Vermögen, zu schaffen und Das, was er selbst und was Andere gefunden, zu combiniren, welche Ausdauer in der Geltendmachung der Ansichten, welche er als die richtigeren erkannt hatte. Ein wahres Vergnügen gewährt es, die unsterblichen Leistungen dieses großen Mannes darzulegen. Peinlich fühlt man die Verpflichtung, in die Schilderung eines wissenschaftlichen Charakters, welcher so

*) Dieselben wurden 1787 veröffentlicht.

viel Licht bietet, auch die Schatten eintragen zu müssen, die leider nicht fehlen; die Geschichtschreibung legt jedoch diese Verpflichtung auf, und sich ihr entziehen wäre gleichbedeutend damit, zu schmälern was Anderen zukommt. Aber diese dunkeleren Partien seines Wesens werden nie vergessen lassen, was ihm die Chemie an glänzenden Leistungen verdankt, und daß er es war, welcher diese Wissenschaft in ein neues, gegen früher so großartige Fortschritte aufweisendes Zeitalter eintreten ließ.

Der Betrachtung, wie die Chemie sich nach der Einführung des Lavoisier'schen Systemes weiter entwickelt hat, haben wir uns nun zuzuwenden.

Fortschritte in der Erkenntniß der unzerlegbaren Substanzen.

Wie verändert war das chemische System gegen das Ende des vorhergehenden Jahrhunderts, im Vergleiche dazu, wie es um die Mitte desselben gewesen war! Früher für unzersetzbar gehaltene Körper: Säuren, Metallkalke, das Wasser waren als zusammengesetzte nicht etwa nur vermuthet, sondern mit Sicherheit erkannt; früher als zusammengesetzte angesehene: der Schwefel und der Phosphor, die reine Kohle, die Metalle, standen jetzt als unzersetzbare Körper da. Was man noch um den Beginn des letzten Viertheils des vorigen Jahrhunderts den Aristotelischen Elementen an Anerkennung gezollt hatte, war beseitigt, und die Annahme des in der zunächst vorausgegangenen Zeit als der wichtigste betrachteten chemischen Grundstoffes: des Phlogistons, war es auch. Im Gegensatze zu dem Phlogiston, unter dessen Banner sich die Vertheidiger des älteren chemischen Systemes geschaaret hatten, wurde der Sauerstoff jetzt als das vorzugsweise wichtige Element betrachtet, und unter dieser Fahne stritten Lavoisier und dann auch seine Anhänger dafür, zur Anerkennung zu bringen, wie die bedeutsamsten chemischen Vorgänge durch das Verhalten und die Wirkungen dieses Elementes und durch den Gehalt von Verbindungen an demselben bedingt seien. Die Verbrennung und die Verkalkung wurden nicht mehr als auf Ausscheidung von Phlogiston, die Feuererscheinung bei dem Verbrennen nicht mehr als auf einer besonderen Wirbelbewegung des sich ausscheidenden Phlogistons beruhend betrachtet, sondern Verbrennung und Verkalkung als beruhend auf

der Vereinigung der diesen Vorgängen unterliegenden Körper mit Sauerstoff, und für die, bei eigentlichen Verbrennungen bis zum Erglühenlassen sich steigernde Erhitzung glaubte Lavoisier eine genügende Erklärung durch die Annahme geben zu können, bei solchen Vereinigungen eines Körpers mit dem wägbaren Stoffe, welcher mit Wärmestoff zusammen das Sauerstoffgas bilde, werde der in dem Sauerstoffgas enthaltene Wärmestoff ganz oder theilweise frei. Sauerstoff wurde als in allen Säuren enthalten angenommen, und unter denjenigen Substanzen, welche sich mit Säuren zu Salzen vereinigen können, waren die Metallkalke als sauerstoffhaltig nachgewiesen. Sauerstoff war als Bestandtheil erkannt in einzelnen organischen Verbindungen, auch nicht sauren; und von Elementen, welche in die Zusammensetzung dieser Art von Verbindungen eingehen, als gewöhnlich vorkommende der Kohlenstoff und der Wasserstoff, sodann auch, als weniger häufig in sie eintretend aber namentlich bei dem Aufbau thierischer Substanzen betheiligt, der Stickstoff, der Phosphor und der Schwefel. Viele unter den jetzt anerkannten s. g. chemischen Elementen wurden damals schon als solche betrachtet. Für viele Verbindungen war, was man bereits früher bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung erkannt hatte, erweitert und berichtigt, für viele zuerst überhaupt eine richtige Einsicht gewonnen; und zu Dem, was schon die Bestrebungen vorausgegangener Chemiker nach Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen ergeben hatten, war eine Fülle weiter gehender Bestimmungen und neuer Resultate vorher unbekannt gebliebener Methoden gekommen.

Wir haben zu betrachten, welche Fortschritte in der Kenntniß der chemischen Elemente und — im weitesten Sinne des Wortes — der Art der Vereinigung derselben zu chemischen Verbindungen die Chemie seit Lavoisier gemacht hat. Wir fassen zunächst das Erstere in's Auge.

Versteht man — so lehrte Lavoisier in seinem Traité de chimie — unter Elementen die einfachen und untheil-

baren Molecüle, welche die Körper zusammensetzen, so ist es wahrscheinlich, daß wir dieselben nicht kennen; versteht man darunter die letzten Bestandtheile, welche die Analyse ergiebt, so sind alle für uns unzersetzbaren Substanzen auch Elemente, nicht daß dieselben als wirklich einfache Körper zu betrachten wären, sondern weil sie uns, so lange bis ihre Zerlegung glückt, als solche erscheinen.

Als solche einfache Körper zählte Lavoisier folgende drei und dreißig auf:

Lichtstoff	Antimon	Nickel
Wärmestoff	Silber	Gold
Sauerstoff	Arsen	Platin
Stickstoff	Wismuth	Blei
Wasserstoff	Kobalt	Wolfram
Schwefel	Kupfer	Zink
Phosphor	Zinn	Kalk
Kohlenstoff	Eisen	Magnesia
Radical der Salzsäure	Mangan	Baryt
Radikal der Flußsäure	Quecksilber	Thonerde
Radikal der Boraxsäure	Molybdän	Kieselerde

Lavoisier hielt es für schwierig, die Wärmeerscheinungen anders als unter Annahme eines materiellen Wärmestoffs zu erklären, und mindestens sei diese Annahme eine sehr nützliche; noch nicht zu entscheiden sei für den Wärmestoff und den Lichtstoff, welcher von beiden (wie Lavoisier sich ausdrückte) eine Modification des anderen sei, und zunächst habe man noch beide gesondert aufzuführen. Diese zwei Stoffe werden zusammen mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff gestellt zu einer Gruppe einfacher Substanzen, welche den drei Naturreichen angehören und als die Elemente der Körper betrachtet werden können. Schwefel — — — Radical der Borarsäure bilden eine Gruppe, deren Glieder nichtmetallische, oxydirbare und säurebildende einfache Substanzen seien; Antimon — — — Zink (die Reihenfolge ist hier nach der französischen Nomenclatur die alphabetische) eine Gruppe einfacher Substanzen, welche als metallische, oxydirbare und säurebildende bezeichnet werden; Kalk — — — Kieselerde eine Gruppe salzbildender erdiger einfacher Sub-

stanzen (doch zählt Lavoisier sonst, wo er von den salzbildungsfähigen Erden spricht, deren nur vier und erwähnt er der Kieselerde da nicht).

Von diesen Elementen waren einzelne nur hypothetische: außer dem Wärme- und dem Lichtstoffe namentlich noch die Radicale der Salzsäure, der Flußsäure und der Borarsäure, angenommen auf Grund der Lehre, daß alle Säuren nothwendig Sauerstoff enthalten, und als Das, was in den genannten Säuren mit Sauerstoff vereinigt sei. Für einige der sonst noch aufgezählten unzerlegbaren Substanzen war ausgesprochen, daß sie, und wie sie wohl zusammengesetzt seien. War schon vorher von anderen Chemikern für einzelne salzbildungsfähige Erden vermuthet worden, dieselben möchten zu Metallen reducirbar, Metallkalke sein, so erklärte sich Lavoisier noch allgemeiner dafür, daß diese Erden wahrscheinlich Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten und Oxyde unbekannter Metalle seien. Und für die fixen Alkalien hielt es Lavoisier für so wahrscheinlich, diese Körper seien zusammengesetzte Substanzen, daß er sie gar nicht in die Liste der einfachen, d. h. der unzerlegbaren aufnahm; aber was er über die Art ihrer Zusammensetzung vermuthete, entsprach, soweit er sich überhaupt äußerte (denn er erklärte auch einmal ausdrücklich, die Bestandtheile seien noch unbekannt), den Resultaten späterer Forschungen weniger. Die Präexistenz dieser Alkalien in den Pflanzen betrachtete er nicht als erwiesen, denn man erhalte die ersteren aus den letzteren nur durch Prozesse, welche Sauerstoff und Stickstoff zuführen können, und der Analogie nach sei es wahrscheinlich, daß Stickstoff ein Bestandtheil aller Alkalien sei; die damals durch Berthollet erlangte Erkenntniß der Zusammensetzung des Ammoniaks verleitete zu dieser Schlußfolgerung.

Ueberwiegend viele unter den Substanzen, welche Lavoisier als einfache aufzählte, finden wir noch in den neueren Zusammenstellungen der unzerlegbaren Körper: Zeugniß dafür ablegend, wie beträchtlichen Theilen des jetzt gültigen chemischen

Lehrgebäudes die Form noch geblieben ist, welche Lavoisier ihnen gegeben hatte. Aber was auch an Abänderungen, was an Erweiterungen der chemischen Ansichten und Kenntnisse zeigt uns eine Vergleichung einer solchen Zusammenstellung aus neuerer Zeit mit der von Lavoisier gegebenen! — Weggefallen ist in unserem Jahrhundert erst der Lichtstoff und dann auch der Wärmestoff; näher hierauf einzugehen ist in diesem Buche nicht, und auch nicht darauf, wie bereits frühere Ansichten hierfür vorbereitend waren und wie noch in unserem Jahrhundert der supponirte Wärmestoff ganz im Geiste Lavoisier's als des Eingehens in wahre chemische Verbindungen fähig betrachtet worden ist. — An die Stelle der einfachen Substanzen, welche Lavoisier als das Radical der Salzsäure und das der Flußsäure annahm, traten, unter später zu erörternder Abänderung der Ansichten über die Zusammensetzung dieser Säuren andere: auf Grund der von 1810 an gegebenen Darlegungen H. Davy's wurde nach hartnäckiger Vertheidigung der älteren Anschauungsweise, namentlich durch Berzelius, schließlich, von 1822 an fast allgemein, das Chlor als ein unzerlegbarer Bestandtheil der Salzsäure anerkannt und damit auch die von Ampère (auch von 1810 an) im Anschluß an Davy's Resultat ausgesprochene Vermuthung, daß die Flußsäure den jetzt als Fluor bezeichneten Körper als unzerlegbaren in sich enthalte. — Bezüglich der fixen Alkalien war Lavoisier's Vermuthung, daß sie zusammengesetzte Substanzen seien, den Chemikern, welche gleichzeitig mit ihm und bald nach ihm unsere Wissenschaft repräsentirten, nicht so maßgebend, daß diese Substanzen nicht doch als factisch unzerlegbare mit den anderen s. g. einfachen Körpern zusammengestellt worden wären; als den Erden nahestehende unzerlegbare Substanzen wurden sie bis 1807 aufgeführt, wo H. Davy's Arbeiten begannen, welche das Kali und das Natron als Oxyde eigenthümlicher Metalle nachwiesen, und nach einer — an dieser Stelle nicht in ihre Einzelnheiten zu verfolgenden — zwischen diesem Forscher einerseits, Thénard und Gay-Lussac andererseits in Vertheidigung der Ansicht,

daß diese Metalle Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff seien, geführten Discussion wurden von 1810 an das Kalium und das Natrium ohne weitere Widerrede in die Liste der unzerlegbaren Körper aufgenommen. Für die Erden — deren Zahl inzwischen die Entdeckung der Zirkonerde durch Klaproth 1789, die des Strontians durch Hope 1792 und durch Klaproth 1793, die der Yttererde durch Gadolin 1794, die der Beryllerde durch Vauquelin 1798, die der Cererde 1803 durch Klaproth und durch Berzelius und Hisinger beträchtlich vergrößert hatten — wurde von 1808 an Lavoisier's Vermuthung, daß sie Metalloxyde seien, bestätigt: Berzelius und Pontin reducirten 1808 das in dem Baryt und dem Kalk, Davy in demselben Jahre das in dem Baryt, dem Strontian, dem Kalk und der Magnesia, Berzelius 1824 das in der Zirkonerde, Wöhler 1827 und 1828 das in der Thonerde, der Beryllerde und der Yttererde enthaltene Metall. — Der Körper, welchen Lavoisier als Radical der Borarsäure vorausgesehen hatte, wurde 1808 durch Gay-Lussac und Thénard und durch H. Davy isolirt; und aus der Kieselerde, von welcher inzwischen erkannt war, daß ihr chemisches Verhalten sie als eine Säure charakterisirt, stellte, nach vorausgegangenen weniger genügenden Versuchen, Berzelius 1823 das Silicium dar.

Aber welche große Zahl neuer unzerlegbarer Stoffe oder solcher eigenthümlicher Substanzen, die unzweifelhaft derartige Stoffe enthalten, haben vervielfältigte chemische Untersuchungen der natürlich vorkommenden Körper: die genauere Beachtung des chemischen Verhaltens jeder Substanz und der Verbindungen, in welche sie eingeht, das geübtere Vermögen, auch sehr ähnliche Substanzen zu unterscheiden und selbst in geringster Menge nur vorhandene wahrzunehmen, kennen gelehrt! Ich habe bereits einiger solcher Substanzen: zu den Erden gerechneter, gedacht; diesen Angaben ist hier noch anzureihen, daß Berzelius 1828 die Eigenthümlichkeit der Thorerde feststellte, daß Mosander 1839 in der bis dahin für rein gehaltenen Cererde die Lanthan-

erde und bald nachher auch noch die Didymerde als eigenthümliche auffand, und daß derselbe Chemiker 1843 die bis dahin als Yttererde bezeichnete Substanz als ein Gemenge verschiedener Erden erkannte, unter welchen neben der eigentlichen Yttererde noch die Erbinerde als von allen anderen verschieden anerkannt wird. — Dem Chlor stellten sich noch das 1811 von Courtois gefundene Jod und das 1826 von Balard entdeckte Brom zur Seite. Das Tellur, welches Müller von Reichenstein schon 1783 als ein vielleicht neues Metall betrachtet hatte, wies Klaproth 1798 als solches nach; das Selen entdeckte Berzelius 1817. Klaproth erkannte 1795 die, schon 1789 von Gregor vermuthete Eigenthümlichkeit des in den s. g. titanhaltigen Substanzen enthaltenen Bestandtheiles. Das Chrom wurde durch Vauquelin 1797, das Tantal durch Hatchett 1801 und durch Ekeberg 1802 entdeckt; daß die Tantalsäure in Mineralien, in welche sie als Bestandtheil eingeht, noch von Anderem, was vorher übersehen war, begleitet ist, zeigte H. Rose 1844, und als ein hierin enthaltenes eigenthümliches Metall blieb das Niobium anerkannt. Das Vanadium wurde, nachdem del Rio schon 1801 es als ein neues Metall betrachtet hatte, von Sefström 1830 wieder entdeckt und als ein solches nachgewiesen. Das Uran entdeckte Klaproth 1789. Von den früher übersehenen Metallen, welche das Platin begleiten, lehrte Wollaston 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium kennen, in Anderem, von Descotils und von Fourcroy und Vauquelin Unterschiedenem Tennant 1804 das Iridium und das Osmium, und Claus entdeckte 1844 das Ruthenium. Das Cadmium wurde 1818 durch die Arbeiten von Stromeyer und von Hermann der Zahl der Metalle hinzugefügt, das Lithium den Alkalimetallen durch Arfvedson 1817.

Die Veranlassung zur Entdeckung des einen oder des anderen dieser unzerlegbaren Körper, die Beobachtungen und Versuche, durch welche die Eigenthümlichkeit jedes derselben erkannt und dargethan wurde, können hier nicht specieller besprochen

werden. Auch des Eingehens darauf habe ich mich hier zu enthalten, welche Körper seit Lavoisier irriger Weise als solche hingestellt worden sind, daß sie neue unzerlegbare Substanzen seien oder enthalten, und bei genauerer Prüfung doch in bereits bekannte derartige Substanzen zerlegt wurden, und welche Körper noch in einer uns näher liegenden Zeit als unzerlegbare betrachtet und dann als noch zusammengesetzt nachgewiesen worden sind: so jedoch, daß aus ihnen ein auch sonst vorkommendes Element (Sauerstoff z. B.) abgeschieden und nun das seiner Existenz nach bereits früher gekannte andere Element (ich erinnere an das Uran, an das Vanadium) in reinerem Zustand erhalten wurde; wie ich auch andererseits es unbesprochen lassen muß, daß ausgezeichnete Chemiker zeitweise für einzelne jetzt noch als unzerlegbare betrachtete Körper vermutheten, dieselben seien in solcher Weise zusammengesetzt (der Stickstoff z. B. sauerstoffhaltig, Schwefel und Phosphor Verbindungen von Sauerstoff und Wasserstoff mit eigenthümlichen Elementen). — Was an Erkenntniß neuer und besserer Methoden der Nachweisung, der Scheidung verschiedener Substanzen zu der Ausbildung der analytischen Chemie beigetragen hat, spiegelt sich in allen den im Vorhergehenden kurz zusammengefaßten oder kaum berührten Resultaten der Forschung. Aber die Besprechung, wie jedes dieser Resultate erlangt wurde, würde eine Erörterung von Einzelnheiten nothwendig machen, welche mit der Aufgabe dieses Buches, die allgemeinen Richtungen der Entwickelung unserer Wissenschaft zu schildern, schwer verträglich wäre. Nur Das habe ich hier hervorzuheben, daß, wie jetzt noch die chemischen Untersuchungen sich vorzugsweise auf Versuche mit Substanzen stützen, die man ganz eigentlich unter Händen hat, früher noch mehr die Beachtung und Benutzung solcher Wirkungen zurücktrat, welche verschiedene Körper in charakteristischer Weise in die Ferne ausüben: solcher Wirkungen, wie diejenigen sind, welche die zuletzt dem Verzeichnisse der unzerlegbaren Körper hinzugekommenen Substanzen entdecken ließen. Ganz unbeachtet blieben derartige Wirkungen allerdings auch in ziemlich

weit entfernten Abschnitten der Zeit nicht, in welcher man überhaupt sich mit der Chemie als einer Naturwissenschaft beschäftigte. In der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts benutzte schon Boyle das magnetische Verhalten von Granaten als Anhaltspunkt dafür, über einen Eisengehalt dieses Minerales zu urtheilen, und mehr noch gehört hierher, daß bereits in dem vorigen Jahrhundert die Färbung der Flamme durch einzelne Substanzen als ein Kriterium zur Unterscheidung derselben hervorgehoben wurde. Aber was liegt zwischen Margraf's Beobachtung (1759) bezüglich der Verschiedenheit des Natrons vom Kali, daß bei dem Verpuffen mit Kohlenstaub das salpetersaure Salz der ersteren Base eine gelbe, das der letzteren eine bläuliche Flamme zeige, und der jetzt erlangten Kenntniß, wie die Färbung der Flamme und die Prüfung der Färbung zur Unterscheidung verschiedener Substanzen verwerthbar ist; was liegt zwischen jener ersten Benutzung einer optischen Eigenschaft der durch die Anwesenheit einer gewissen Substanz afficirten Flamme für die analytische Chemie und der Spectralanalyse, wie sie, nach darauf bezüglichen vorgängigen aber für die Chemie nicht fruchtbar gewordenen Beobachtungen und Versuchen Anderer (ich komme darauf in einem späteren Abschnitt zurück) von 1859 an durch Kirchhoff und Bunsen selbstständig begründet und ausgebildet worden ist. Das damit gegebene Hülfsmittel, über den chemischen Bestand solcher Körper Etwas zu erfahren, welche weit von der Erde entfernt dem Forscher, wiederum im eigentlichsten Sinne des Wortes, unerreichbare sind, bewährte sich bei der Untersuchung greifbarer Objecte auch in der Weise, daß es bis dahin übersehene einfache Substanzen als eigenthümliche erkennen ließ: Kirchhoff und Bunsen entdeckten 1860 das Cäsium und 1861 das Rubidium, Crookes 1861 und unabhängig davon Lamy 1862 das Thallium, Reich und Richter 1863 das Indium.

So viel über die Erkenntniß der unzerlegbaren Substanzen, aus welchen — so weit uns bekannt — alle Körper be-

stehen. Welche Ansichten haben sich bezüglich der Vereinigung solcher unzerlegbarer Körper zu zusammengesetzten, und dieser dann unter einander zu noch zusammengesetzteren geltend gemacht? welche allgemeinere Regelmäßigkeiten sind als bei solchen Vereinigungen vorkommend wahrgenommen, welche Gesetze als sie beherrschend erkannt worden?

Ansichten über das Wesen der chemischen Verbindung und Erkenntniß der festen Proportionen.

Wie weit sich die Verwandtschaftslehre bereits vor Lavoisier entwickelt hatte und welche Ansichten über die dahin gehörigen chemischen Vorgänge und die Ursachen derselben von den letzten Anhängern der Phlogistontheorie aufgestellt und gelehrt wurden, fand in einer für hier genügenden Weise bereits S. 105 ff. Besprechung. Lavoisier selbst hat diesem Gegenstande, wie ausdrücklich er die Wichtigkeit desselben auch anerkannt hat (vgl. z. B. S. 86, Anmerk.), speziellere Bearbeitung nicht zugewendet; früher schon hatte ich zu erinnern, daß gerade dieser Theil unserer Wissenschaft ganz so, wie er unter der Herrschaft der Phlogistontheorie ausgebildet worden war, von dem s. g. antiphlogistischen System übernommen wurde und in der ersten Zeit der Anerkennung des letzteren noch in Geltung war. — Kurz nur habe ich, um des Gegensatzes bald zu erörternder Meinungen willen, hier zusammenzufassen, wie damals die Verwandtschaftsvorgänge — wesentlich so wie Bergman es gelehrt hatte — aufgefaßt wurden. Die Verwandtschaftskraft könne mit der allgemeinen Attraction identisch sein, wirke aber anders, weil zwischen kleinsten Theilchen, und für die Art der Wirkung könne dann die ungleiche Gestalt und die verschiedene Stellung der kleinsten Theilchen der sich dargebotenen Körper von Einflusse sein. Unter denselben Umständen — bei gleicher Art der Einwirkung, sofern diese zwischen den Körpern in Lösung derselben oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels, bei einer niedrigeren oder einer höheren Temperatur

vor sich gehen kann — sei die Größe der Anziehung zwischen den kleinsten Theilchen der nämlichen Körper, die s. g. Verwandtschaftsgröße für die letzteren, stets dieselbe; namentlich sei sie nicht davon abhängig, in welchem Mengenverhältnisse die Körper sich gegenseitig vorfinden. Die Verwandtschaftsgrößen seien, nicht absolut aber doch in Beziehung auf ihre Verschiedenheit unter einander, erkennbar aus den Vorgängen, bei welchen Zersetzungen stattfinden; solche Erkenntniß erhalte ihren Ausdruck in der Aufstellung von s. g. Verwandtschaftstafeln (vgl. S. 105 ff.). Wie verschieden diese Verwandtschaftsgrößen seien und wie auf der Verschiedenheit derselben das Zustandekommen von Zersetzungen beruhe, hatte man auch bereits in der Art zu verdeutlichen versucht, daß man für die, gewissen Paaren von Körpern unter bestimmten Umständen zukommenden Verwandtschaftsgrößen Zahlen hinstellte: so gewählte, daß die bei dem Zusammenbringen sich zersetzender Substanzen, resp. Dessen was dieselben enthalten, auf Zersetzung hinwirkenden Verwandtschaftsgrößen sich größer ergeben, als die das Bestehen der angewendeten Substanzen verursachenden.

Vieles hiervon entspricht — es ist schier überflüssig, darauf besonders aufmerksam zu machen — mindestens nahezu den Vorstellungen, welche Anfängern in der Chemie zur Vermittelung der Bekanntschaft mit den chemischen Vorgängen selbst jetzt noch mitgetheilt werden. Aber ein Anderes, der historischen Betrachtung entfernterer Zeiten etwas mehr Schwierigkeit Bietendes ist hier mit in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen: welche Ansichten man bezüglich der Gewichtsverhältnisse hatte, nach denen sich ungleichartige Substanzen zu chemischen Verbindungen vereinigen. Schwierigkeit erwächst hier namentlich dadurch, daß die Versuchung nahe liegt, auf uns geläufige, ganz präcis formulirte Fragen Antworten schon an eine Zeit zu beanspruchen, in welcher diese Fragen noch gar nicht in so bestimmter Weise gestellt wurden.

Daß der Begriff einer chemischen Verbindung schon lange

erfaßt war, hatte ich bereits S. 101 zu erinnern; und wenn ich da erwähnt habe, daß wohl am Früheſten ſich für den Zinnober als eine zuſammengeſetzte Subſtanz richtige Angabe der Beſtandtheile findet, ſo könnte ich auch hier bemerken, daß für dieſe Subſtanz ſchon am Anfange des vorigen Jahrhunderts das Gewichtsverhältniß, nach welchem in ihr Schwefel und Queckſilber vereinigt ſind, ſehr annähernd richtig und mit ſolcher Beſtimmtheit angegeben wird, daß jeder Zweifel daran als unberechtigt erſcheinen möchte, ob man damals bereits dieſes Verhältniß als ein *conſtantes* angeſehen habe. Und jetzt mehren ſich die Anzeichen dafür, daß man gewiſſe Gewichtsverhältniſſe als für die Entſtehung gewiſſer Verbindungen vorauszuſetzende, als dieſen Verbindungen weſentlich zukommende betrachtete. Wie wichtig iſt in dieſer Beziehung, daß *Stahl* für ganz verſchiedene Subſtanzen die Anſicht ausſprach, dieſe können aus den nämlichen Beſtandtheilen aber nach verſchiedenen Mengenverhältniſſen derſelben zuſammengeſetzt ſein: Schwefel und Das, was wir ſchweflige Säure nennen, aus Vitriolſäure und Phlogiſton, aber ſo, daß der erſtere mehr und das letztere weniger Phlogiſton in ſich enthalte. Man würde Unrecht haben, ſolche Zurückführungen der Verſchiedenheiten von Körpern auf ungleiche quantitative Zuſammenſetzung bei gleicher qualitativer mit Behauptungen früherer Zeit auf eine Linie ſtellen zu wollen: mit denen der älteren Alchemiſten oder des *Paracelſus* z. B., daß die verſchiedenen Metalle u. A. dieſelben hypothetiſchen Grundbeſtandtheile in verſchiedenen Verhältniſſen enthalten; ſchon deßhalb, weil hier ſich der Vorſtellung ungleicher quantitativer Zuſammenſetzung immer noch die auch qualitativer Verſchiedenheit des mit demſelben Namen bezeichneten Grundbeſtandtheiles hinzugeſellte (vgl. S. 15 und 24 f.). — Solche Erkenntniß, wie die eben angedeutete, ſchreitet dann weiter vor; für viele als zuſammengeſetzt erkannte oder für zuſammengeſetzt gehaltene Körper ſucht man das Gewichtsverhältniß der Beſtandtheile, welches gerade ihnen zukomme, zu ermitteln, und das Beſtreben, hier zu genauen Reſultaten zu gelangen,

kann als Zeugniß dafür abgebend angesehen werden, man habe dieses Verhältniß als ein wesentlich ihnen zustehendes und nicht als ein geradezu veränderliches betrachtet. Welche Mühe gab sich z. B. Bergman, den relativen und auch den absoluten Gehalt verschiedener Substanzen, in denen man damals Phlogiston als Bestandtheil annahm, an diesem zu ermitteln; welche Mühe gaben sich die letzten Anhänger des phlogistischen Systemes, für die verschiedenartigsten Substanzen, namentlich aber für die Salze, die quantitative Zusammensetzung festzustellen. Mit welcher Sorgfalt suchte man andererseits die Verhältnisse der Mengen verschiedener Substanzen ausfindig zu machen, welche bei einem gewissen Vorgange zu wechselseitiger Einwirkung kommen; auch das Verhältniß der Volume verschiedener Gase, welche auf einander chemisch einwirken, wie ich Dies namentlich bei der Besprechung von Cavendish' Arbeiten (vgl. S. 70 ff.) hervorzuheben hatte.

Für viele chemische Verbindungen glaubte man also schon vor Lavoisier an ein constantes Zusammensetzungsverhältniß derselben; aber daß man als eigentliche chemische Verbindungen diejenigen principiell unterschieden habe, welche nach bestimmten und constanten Proportionen zusammengesetzt seien, scheint mir nicht der Fall gewesen zu sein. Ein stetiger Wechsel — innerhalb gewisser Grenzen — der Menge eines Bestandtheiles einer wahren Verbindung, der des anderen gegenüber, wird doch in einer Weise statuirt, wie er der Erfassung einer derartigen Ansicht nicht entspricht. Eine solche Meinung, wie sie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts mehrfach ausgesprochen wurde: daß der in dem Eisen angenommene erdige Bestandtheil (der Eisenkalk) sich verbinden könne mit einer gewissen Menge Phlogiston zu Eisen und mit noch mehr Phlogiston zu Stahl, hatte zwar Bergman nicht mehr, welcher das in dem Stahl neben Eisen Enthaltene als Graphitartiges erkannte (allerdings auch dieses als phlogistonhaltig betrachtend); Bergman glaubte an einen für die verschiedenen Metalle wechselnden, doch für jedes einzelne unter ihnen, bei wirklich metallischem Zustande

desselben, wesentlich constanten Phlogistongehalt dieser Classe von Körpern. Aber was man als Erkenntniß constanter Proportionen ansehen könnte, tritt zurück, wo es sich um die Betrachtung von Metallsalzen handelt: theilweise auf Ungenauigkeit seiner Versuche beruhte es, wenn Bergman annahm, es könne dasselbe Metall unter Verlust von ungleichen, weniger oder mehr verschiedenen Mengen Phlogiston sich in verschiedenen Säuren zu Metallsalzen lösen; es würde Dies, verdeutlichen wir es uns durch Uebersetzung in die Ausdrucksweise einer berichtigten Erkenntniß, Dem entsprechen, daß ein Metall mit etwas mehr oder etwas weniger Sauerstoff vereinigt sich mit verschiedenen Säuren zu Metallsalzen verbinde.

In erhöhtem Grade ist die Ueberzeugung, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen nach ganz bestimmten Proportionen zusammengesetzt seien, für Lavoisier anzuerkennen. Von der Zusammensetzung der verschiedenen Säuren spricht dieser Forscher als einer für jeden dieser Körper ganz bestimmten und als einer, deren Verhältniß genau zu ermitteln sei; ein verschiedenes Zusammensetzungsverhältniß wird für verschiedene Säuren oder als solche betrachtete Körper: für die schweflige und die Schwefelsäure, für die Salzsäure und die oxydirte Salzsäure (das Chlor) z. B. als Ursache der Verschiedenheit hervorgehoben, und wenn in Lavoisier's Abhandlung über die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu verschiedenen Substanzen (vgl. S. 199) noch davon die Rede ist, daß die Salpeterluft (das Stickoxyd) sich mit Sauerstoff nicht nur nach zwei Verhältnissen vereinigen (zwei Stufen der Sättigung annehmen, ist der da gebrauchte Ausdruck) könne, sondern nach unendlich vielen und unter Bildung von eben so vielen verschiedenen Salpetersäuren, von der farblosen bis zu der stärkst rothen und rauchenden, — so wird doch wenige Jahre später in seinem Traité de chimie gelehrt, daß dem Stickstoff drei Stufen der Verbindung mit Sauerstoff zukommen: zu Salpetergas, zu salpetriger Säure und zu Salpetersäure, und daß die verschiedenen, ihrer Zusammensetzung nach zwischen den beiden letzteren Körpern stehenden Säuren Salpetersäure

seien, welche mehr oder weniger mit Salpetergas beladen sei. Den Sauerstoffgehalt des Oxydes eines Metalles betrachtet Lavoisier auch als einen constanten; eine Vergleichung der von ihm selbst und von Anderen angestellten Versuche läßt ihn (in der Seite 199 besprochenen Abhandlung über Metallfällungen) schließen, daß ein Metall die nämliche Menge Sauerstoff aufnimmt, mag es durch Erhitzen an der Luft verkalkt werden oder dadurch, daß man es ein anderes, bisher in einer Säure gelöstes Metall aus dieser Lösung ausfällen läßt; ohne zu verkennen, daß einzelnen Metallen (namentlich dem Eisen) verschiedene Oxydationsstufen zukommen, spricht Lavoisier doch geradezu aus, daß jede metallische Substanz eine ihr eigenthümliche Menge Sauerstoff zur Oxydation verlange. Daß die Bestandtheile des Wassers nach einem bestimmten Verhältnisse zu diesem Körper vereinigt seien, bezweifelt Lavoisier nicht, und schon seine wiederholten Bemühungen, für Substanzen, die wir der organischen Chemie zutheilen, die quantitative Zusammensetzung zu ermitteln, lassen ersehen, daß er auch solche Substanzen als nach ganz bestimmten Proportionen zusammengesetzt betrachtete. — Weniger war es ausdrücklich behauptet, als vielmehr gar nicht in Frage gestellt, daß das Verhältniß, nach welchem die Bestandtheile gewisser Verbindungen sich vereinigen, für jede der letzteren ein besonderes und constantes sei. Lavoisier unterschied in seinem Traité de chimie bezüglich der Einwirkung einer Flüssigkeit auf einen anderen Körper unter Bildung eines flüssigen Productes zweierlei Vorgänge: die solution und die dissolution, und erläuterte seine Ansicht dahin, daß bei der solution nur eine innige Mischung aber keine chemische Veränderung der auf einander einwirkenden Substanzen statthabe, bei der dissolution hingegen chemische Veränderung dieser Substanzen: Zersetzung einer, Uebergang anderer in eine Verbindung, eines Metalles z. B. in Oxyd bei der Lösung in Säuren; von welcher Wichtigkeit ihm für diesen letzteren Vorgang und die Bildung der da entstehenden Verbindungen die Kenntniß der Gewichtsverhältnisse erschien, zeigt seine Be-

schreibung eines Apparates, welcher Versuche über diesen Gegenstand auszuführen und die Producte der Reaction ohne Verlust zu erhalten gestatte.

Die Ueberzeugung, daß den eigentlichen chemischen Verbindungen bestimmte und constante Zusammensetzungsverhältnisse zukommen, sprach sich hier immerhin noch mehr mittelbar als unmittelbar aus: wesentlich dadurch, daß die Ermittelung dieser Verhältnisse in einer Weise angestrebt wurde, welche schwer begreiflich wäre, wenn man nicht an die Constanz derselben geglaubt hätte. Die Constanz der Zusammensetzung solcher Verbindungen wurde in der Chemie, so wie diese zu Lavoisier's Zeit und in der zunächst folgenden durch die angesehensten Chemiker repräsentirt war, noch nicht allgemein und ausdrücklich behauptet, noch nicht als eine wesentliche Lehre unserer Wissenschaft ausmachend aufgefaßt. Weiter in darauf bezüglicher Erkenntniß schritten zwar damals bereits einzelne Chemiker vor, — namentlich in England Cavendish, in Deutschland Wenzel und Richter, — aber die Ansichten und Bestrebungen der Letzteren blieben zunächst noch ohne Einfluß, und ihre Arbeiten führten nicht dazu, daß jene Lehre zu einer anerkannten wurde. Später jedoch übten einzelne dieser Arbeiten, besser gewürdigt als vorher, Einfluß auf die Weiterentwickelung der Chemie aus: in Befestigung der Lehre von den Verbindungsverhältnissen und namentlich für die Erkenntniß der Regelmäßigkeiten, welche für diese Verhältnisse statthaben; bis zu der Besprechung des letzteren Gegenstandes verschiebe ich die Berichterstattung über jene früheren, ihrer Zeit vorauseilenden Leistungen.

Künstlich darzustellende Verbindungen waren es vorzugsweise, für welche zunächst eine Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung sich ausbildete. Aber auch was die natürlich vorkommenden chemischen Verbindungen betrifft, suchte man bereits gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, die Mischung derselben quantitativ festzustellen: an Bergman's Bemühungen in dieser Richtung reihten sich zunächst, erfolgreicher und genauere Resultate ergebend, namentlich von 1785 an die von

M. H. Klaproth (1743—1817) in Deutschland und von 1795 an die von L. N. Vauquelin (1763—1829) in Frankreich. Es war nicht lediglich die Untersuchung der qualitativen Zusammensetzung, die diese ausgezeichneten Chemiker bei ihren zahlreichen Analysen von Mineralien im Auge hatten, welche Wichtigkeit auch den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen Derselben durch die Entdeckung einer Anzahl bis dahin unerkannt gebliebener unzerlegbarer Körper (vgl. S. 212 f.) zukam, sondern die Ermittelung der Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile der verschiedenen Mineralien war die Aufgabe, an deren Lösung die genannten Forscher unter Verbesserung der analytischen Methoden arbeiteten; und wiederum wären diese Bestrebungen schwer begreiflich, wollte man annehmen, die Gewichtsverhältnisse seien für diese Klasse von Verbindungen als unwesentlich in dem Sinne betrachtet worden, daß ganz allgemein eine solche Verbindung: das nämliche Mineral bald nach dieser, bald nach jener Proportion zusammengesetzt sein könne. Wohl ergaben sich für verschiedene Varietäten desselben, d. i. wegen der Uebereinstimmung gewisser Eigenschaften mit demselben Namen bezeichneten Minerals ungleiche Zusammensetzungen: ungleichere namentlich bei complicirter zusammengesetzten Mineralien; aber wenn auch die Angabe der Zusammensetzung eines Minerals meistens als auf das Mineral von einem bestimmten Fundorte sich beziehend mitgetheilt wurde, tritt doch unverkennbar bereits zu dem Begriff einer nach den äußeren Merkmalen festgestellten Mineralspecies der Begriff einer gewissen Zusammensetzung auch in quantitativer Beziehung als eines wesentlich Dazugehörigen.

Von den natürlich vorkommenden chemischen Verbindungen waren es aber namentlich die einfacher zusammengesetzten, welche zusammen mit den künstlich darzustellenden die Grundsteine abgaben, auf welchen die Erkenntniß der constanten Verbindungsverhältnisse sich aufbaute. Für die neutralen unter den löslichen Salzen unterlag es keinem Zweifel, daß sie als neutrale nur nach ganz bestimmten Verhältnissen aus den in sie eingehenden Bestandtheilen zusammengesetzt sein können. Für andere Salze

und namentlich für viele unlösliche war die Constanz der Zusammensetzung weniger selbstverständlich. Für Metalloxyde und Schwefelmetalle lagen gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts ziemlich zahlreiche Bestimmungen der Zusammensetzung vor, und für die ersteren wenigstens war Lavoisier's vorhin in Erinnerung gebrachte Ansicht, daß für jedes Metalloxyd das Zusammensetzungsverhältniß ein constantes sei, noch nicht von beachtenswerther Seite bestritten. Bezüglich des Verhältnisses, welches einer solchen Verbindung als constantes zukomme, konnten verschiedene Untersuchungen etwas verschiedene Resultate ergeben, der Wahrheit mehr oder weniger nahekommende und ohne daß dadurch die Constanz des Verhältnisses selbst in Zweifel gezogen worden wäre. Ein Zweifel an der Constanz dieser Verhältnisse, so wie dieselbe bisher angenommen war, ging auch zunächst nicht aus experimentalen Forschungen, sondern aus theoretischen hervor. Die letzteren fallen der Zeit nach fast mit dem ersten ganz bestimmten Ausspruche eines bei seinen Fachgenossen bereits in Ansehen stehenden Chemikers zusammen, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen allgemein ihre Bestandtheile nach fixen Proportionen vereinigt enthalten.

J. L. Proust (1755–1826) hat Dies ausgesprochen: ein französischer Chemiker, welcher indessen die auf die Erkenntniß und die Geltendmachung dieser Gesetzmäßigkeit bezüglichen Arbeiten wie die Mehrzahl seiner übrigen, für die Chemie so nützlichen Forschungen während eines längeren Aufenthaltes in Spanien ausgeführt hat. In einer 1799 veröffentlichten Abhandlung, welche Untersuchungen über das Kupfer zum Gegenstande hat*): wo er von dem natürlichen kohlensauren Kupfer handelte, aus dessen Lösung in Salpetersäure durch Fällung mit kohlensaurem Alkali wieder eine, der ursprünglich angewendeten gleiche Menge kohlensauren Kupfers erhalten werde, — da sprach er es aus: eine solche Thatsache müsse die unsichtbare Hand anerkennen lassen, welche für uns bei der Bildung der Verbind-

*) Annales de chimie, T. XXXII, p. 30.

ungen die Wage halte und nach ihrem Belieben die denſelben zukommenden Eigenſchaften forme; man müſſe daraus ſchließen, daß die Wirkungen der Natur in den Tiefen der Erde dieſelben ſeien, wie an der Oberfläche derſelben oder wie in den Laboratorien; und die ſtets unveränderlichen Gewichtsverhältniſſe, dieſe conſtanten Attribute, welche die wahren Verbindungen, die künſtlich hervorgebrachten wie die natürlich vorkommenden, charakteriſiren: kurz geſagt, dieſes pondus naturae, welches Stahl ſo richtig erſehen habe, — alles Dies ſei von der Willkür des Chemikers ebenſo unabhängig als das Geſetz der Wahlverwandtſchaft, das alle Verbindungen beherrſche. — Prouſt ſprach hier von Verbindungen, welche er als composés vrais bezeichnete oder auch als combinaisons réelles in dem Sinne, welchen die Chemie mit dieſem Ausdrucke verknüpfe. Bei Beſprechung des Kupferoxydhydrates unterſchied er ſolche Verbindungen von anderen zuſammengeſetzten Körpern: Waſſer gehe in die Zuſammenſetzung dieſes Hydrates unter Freiwerden von Wärme ein, wie Dies alle Flüſſigkeiten thun, wenn ſie ſich von dem Zuſtande eines Gemiſches (mélange) zu dem einer Verbindung (combinaison) erheben; und wie er hier hervorhob, daß in dem Kupferoxydhydrat nicht mehr die Feuchtigkeit des Waſſers, nicht mehr die Farbe des waſſerfreien Kupferoxydes vorhanden ſei, zeigt uns, wie er das Begabtſein eines zuſammengeſetzten Körpers mit beſonderen, von denen der Beſtandtheile verſchiedenen Eigenſchaften als charakteriſtiſch betrachtete dafür, daß ein ſolcher Körper der Claſſe der ſ. g. wahren oder wirklichen chemiſchen Verbindungen zugehöre.

Dieſe Ueberzeugung von der Exiſtenz conſtanter Verhältniſſe bei der Zuſammenfügung ſolcher Verbindungen blieb bei Prouſt unerſchüttert, auch als er über das bereits vor ihm Bekannte hinaus nachwies, daß zwei unzerlegbare Körper ſich nach verſchiedenen Verhältniſſen verbinden können. Daß das Zinn ſich mit zwei diſtincten Mengen Sauerſtoff vereinigen kann, zeigte er 1800*); und 1802**), daß das Eiſen zweier

*) Journal de physique, T. LI, p. 174.

**) Daſelbſt T. LIV, p. 89.

Schwefelungsstufen fähig ist. Als er in dem letzteren Jahre seine Untersuchungen über das Antimon*) veröffentlichte, hob er hervor, daß dieses Metall, irgendwie mit Schwefel vereinigt, immer dieselbe Menge Schwefel aufnehme, und als Schlußfolgerung: das Antimon gehorche dem für alle Metalle, welche sich mit Schwefel vereinigen können, gültigen Gesetze, sofern es sich mit einer von der Natur unveränderlich festgestellten Menge Schwefel verbinde, welche vergrößern oder verringern zu können, dem Menschen nicht gegeben sei; das Antimon vereinige sich nach zwei bestimmt unterschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff, und die sauerstoffreichere Verbindung lasse die Natur, welche die Proportionen der wahren Verbindungen nicht dem Zufall anheim gebe, auch als Mineral vorkommen.

Diese Lehre, daß die Zusammensetzungsverhältnisse der wahren Verbindungen allgemein feste und auch dann, wenn dieselben Elemente sich nach verschiedenen Verhältnissen vereinigen, nicht stetig sondern nur sprungweise sich ändernde seien, fand aber in Frankreich Widerspruch bei einem Forscher, welcher durch eine Reihe wichtiger Arbeiten sich großes Ansehen in unserer Wissenschaft erworben hatte. Cl. L. Berthollet (1748—1822) versuchte diese Lehre zu widerlegen und die constanten Zusammensetzungen, welche Proust als die Consequenzen eines Naturgesetzes aufgefaßt hatte, als Ausnahmen von Dem hinzustellen, was gesetzmäßig die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen beherrsche. Die Ansichten Berthollet's über den letzteren Gegenstand stehen in so nahen Beziehungen zu seinen Vorstellungen über das Wesen der chemischen Verwandtschaft und Das, was auf die Erfolge der letzteren Einfluß ausübe, daß auch an diese Vorstellungen hier zu erinnern ist.

Wenn man auch schon in früheren Arbeiten Berthollet's Keime der Ansichten finden kann, welche Derselbe dann in einer, die Chemiker so viel und so lange beschäftigenden Weise geltend

*) Journal de physique, T. LV, p. 325.

zu machen gesucht hat: bestimmter ausgesprochen sind doch diese Ansichten zuerst in den „Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft", welche (eine längere Abhandlung und zwei Fortsetzungen zu derselben) Berthollet, damals Begleiter Napoleon's auf der Expedition nach Aegypten, im Juli 1799 vor dem ägyptischen Institute zu Kairo las. Veröffentlicht wurden diese Untersuchungen 1801; erweitert und theilweise präciser gefaßt erschienen sie 1803 in dem berühmten „Versuch einer chemischen Statik". — Keine Veranlassung liegt uns vor, was diese Schriften als wesentlichen Inhalt haben getrennt zu betrachten, sondern in Einer Darstellung darf ich anzugeben versuchen, wie Berthollet der älteren, von Bergman formulirten Verwandtschaftslehre und den damals neueren, durch Proust vertretenen Ansichten über die Zusammensetzungsverhältnisse der wahren chemischen Verbindungen entgegentrat.

Auch Berthollet hielt es, ähnlich wie Bergman, für wahrscheinlich, daß die chemische Anziehung und die, welche er als die astronomische bezeichnete, eine und dieselbe Eigenschaft der Körper seien: verschieden wirkend deßhalb, weil die letztere statthabe zwischen so weit von einander entfernten Massen, daß die Form, die Abstände und die eigenthümlichen Beschaffenheiten der Molecüle keinen Einfluß ausüben, während diese besonderen und vielfach unbestimmten Umstände für die erstere Art der Anziehung wesentlich mit in Betracht kommen. Aber in entschiedener Weise trat Berthollet fundamentalen Ansichten der, von ihm selbst als die allgemein angenommene anerkannten Verwandtschaftslehre Bergman's entgegen. Von vornherein stellte er in Abrede, daß die Verwandtschaftsgrößen absolute seien, auf Grund deren Verschiedenheit von zwei Substanzen, die beide zu einem dritten Körper Verwandtschaft haben, so wie Bergman dies gelehret hatte nur die eine und nicht die andere sich mit dem dritten Körper vereinige. Keineswegs werde nur auf Grund der Verschiedenheit der Verwandtschaftsgrößen und glattweg eine Substanz aus der Verbindung mit einer zweiten bei Einwirkung eines dritten Körpers abgeschieden und lassen sich durch die Fest-

ſtellung ſolcher Zerſetzungen die Verwandtſchaftsgrößen auch nur der Reihe nach, in welche ſie ſich als zu- oder abnehmende ordnen, ermitteln; die Verwandtſchaftstafeln, urtheilte Berthollet, ſeien Nichts als ziemlich unfruchtbare Regiſter gewiſſer Thatſachen. Bergman hatte die ungleiche Größe der chemiſchen Anziehungen als die alleinige Urſache der Zerſetzungen betrachtet, für welche ſ. g. Wahlverwandtſchaften als zur Aeußerung kommend angenommen waren; Berthollet ſtellte Dem die Behauptung entgegen, unmittelbare Wirkung der chemiſchen Anziehung könne immer nur Verbindung ſein. Bergman hatte die Größe der chemiſchen Anziehung zwiſchen gewiſſen Subſtanzen, für ſonſt dieſelben Umſtände, als abhängig von der qualitativen Natur der Subſtanzen und im Allgemeinen unabhängig von dem Mengenverhältniſſe derſelben betrachtet; Berthollet war der Anſicht, daß, wenn die chemiſche Affinität ihrem Urſprunge nach nicht von der allgemeinen Attraction verſchieden ſei, auch die erſtere den Geſetzen unterworfen ſein müſſe, welche die Mechanik für die letztere bezüglich der Wirkung der Maſſe feſtgeſtellt habe, und auch auf die chemiſche Anziehung müſſe es von Einfluſſe ſein, in welcher Gewichtsmenge man einen Körper auf einen anderen einwirken laſſe. Es müſſe die Menge einer Subſtanz, welche einem Körper aus der Verbindung mit ihm durch einen anderen Körper entzogen werde, außer durch die Größen der Verwandtſchaften der beiden Körper zu jener Subſtanz auch durch die Mengen dieſer Körper bedingt ſein, und für jeden Körper müſſe dafür, wie viel von jener Subſtanz er in Verbindung mit ſich halte, durch Vermehrung ſeiner Menge erſetzt werden können, was ihm an Verwandtſchaftsgröße abgehe; bei der Einwirkung von zwei Körpern auf eine Subſtanz, zu welcher beide Verwandtſchaft haben, könne ſich die vorhandene Menge dieſer Subſtanz nur unter jene beiden Körper, nach dem zuſammengeſetzten Verhältniſſe der Verwandtſchaftsgrößen und der Mengen oder nach dem Verhältniſſe der ſogenannten chemiſchen Maſſen derſelben, theilen. Wo vollſtändige Zerſetzung einer Verbindung durch einen Körper ſtattfindet, welcher zu einem Beſtandtheile

der ersteren Verwandtschaft besitzt, da kommen nach Berthollet andere Umstände mit in's Spiel: namentlich die von ihm als Cohäsion und Elasticität bezeichneten Eigenschaften der Körper. Die Cohäsion definirte er als die Anziehung, welche zwischen gleichartigen kleinsten Theilchen statthabe, aber er verstand darunter wesentlich den Widerstand einer Substanz gegen das Eingehen in Lösung, und die Ausscheidung einer Substanz im starren Zustande betrachtete er ebenso als auf der unter den obwaltenden Umständen ihr zukommenden Cohäsion beruhend; die irrige Lehre von den Wahlverwandtschaften und den durch sie bewirkten Zersetzungen, die vergebliche Aufstellung von Verwandtschaftstafeln seien wesentlich auf Thatsachen basirt, welche Zersetzungen unter Bildung von Niederschlägen betreffen und für deren Deutung man den Antheil, welcher der Cohäsion des sich Ausscheidenden zukomme, nicht erkannt habe. Unter der Elasticität verstand er das Bestreben der gleichartigen Theilchen flüchtiger Körper, sich von einander zu entfernen, und er besprach, wie durch Temperaturerhöhung für gewisse Körper die Elasticität, d. h. die Flüchtigkeit gesteigert werde und welchen Einfluß Dies auf den endlichen Verlauf einer Reaction haben könne. Aber eingehender brauche ich hier nicht darzulegen, welche Ansichten Berthollet über das Zustandekommen solcher vollständiger Zersetzungen entwickelte, die man vorher als Wirkungen der Wahlverwandtschaft betrachtet hatte: wie er hier successive Herstellungen eines chemischen Gleichgewichtes annahm, durch Theilung Dessen, auf was verschiedene Substanzen einwirken, nach dem Verhältnisse der chemischen Massen derselben unter sie, und Störungen dieses Gleichgewichtes in Folge davon, daß Etwas auf Grund seiner Cohäsion oder seiner Elasticität sich der chemischen Einwirkung des sonst noch Vorhandenen entziehe; Das sind Sätze, welche jetzt noch der Kenntnißnahme auch des angehenden Chemikers in solcher Weise unterliegen, daß uns die hier gegebenen Erinnerungen an Berthollet's Verwandtschaftslehre genügen können.

Genauere Angabe ist jedoch hier dafür noch nöthig, welche Ansichten Berthollet, in Verknüpfung mit denen über die

Verwandtschaft und über die bei chemischen Wirkungen sonst noch in Betracht kommenden Umstände, bezüglich der Gewichtsverhältnisse hegte, nach welchen sich Verbindungen aus den Bestandtheilen derselben zusammensetzen. — Die 1801 veröffentlichten „Untersuchungen" (vgl. S. 228) enthielten hierüber bereits Charakteristisches: da z. B., wo Berthollet besprach, daß die bei Zersetzung von Salzen sich ausscheidenden unlöslichen Bestandtheile derselben (Erden z. B.) noch mit einer gewissen und zwar veränderlichen Menge des vorher mit ihnen vereinigten anderen Bestandtheiles (der Säure) verbunden sein können; hervortretender noch da, wo Berthollet von den metallischen Auflösungen und Niederschlägen handelte. Hier wurde geradezu gelehret, daß in einer Auflösung des Quecksilbers in Schwefelsäure oder in Salpetersäure die Menge des das Quecksilber oxydirenden Sauerstoffs eine zwischen zwei Grenzen: dem Minimum und dem Maximum der Oxydation des Metalles, stetig variabele sei, und daß Aehnliches auch bei anderen Metallösungen vorkomme; ausdrücklich erklärte es Berthollet für eine nicht richtige Behauptung, wenn man sage, daß für die Vereinigung einer Säure mit einem Metall immer ein ganz bestimmtes Verhältniß der Menge des das Metall oxydirenden Sauerstoffs zu der des Metalles gefordert werde (der Widerspruch ging, wie es mir scheint, gegen Lavoisier's S. 222 erwähnte Behauptung), und daraus folge, daß die Metallverbindungen, in welchen das Verhältniß des Sauerstoffs und der Säure zu dem Metall unbestimmt oder variabel sei, in der chemischen Nomenclatur nur in unbestimmter und schwankender Weise durch Kunstwörter bezeichnet werden können. — Weiter gehend und schärfer noch äußerte sich Berthollet in der 1803 erschienenen chemischen Statik, unter dem Einflusse des Widerspruches gegen seine Vorstellungen, welcher in den Behauptungen Proust's lag, über die ich S. 225 ff. berichtet habe; und dem letzterwähnten Werk ist hier noch zur Vervollständigung des bereits Dargelegten Einiges zu entnehmen, was Streitfragen unserer Wissenschaft in dem ersten Decennium dieses Jahrhunderts abgab.

Zunächst ist hier, wo es auf die Zusammensetzungsverhältnisse chemischer Verbindungen ankommt, daran zu erinnern, was Berthollet unter den letzteren verstand. Er unterschied Auflösungen (dissolutions) in gewissem Maße von Verbindungen (combinaisons). Die Bildung einer Auflösung beruhe lediglich auf der Aufhebung der Cohäsion eines — starren oder flüssigen — Körpers durch die Einwirkung einer Flüssigkeit, und der Ueberwindung der Verschiedenheit der specifischen Gewichte beider; aber eine Verbindung habe statt bei der Vereinigung zweier ungleichartiger Körper zu Einem neuen. Eine Auflösung sei streng genommen auch eine Verbindung, aber eine schwache, bei welcher sich die Cohäsion eines Körpers aufgehoben finde, die anderen charakteristischen (chemischen) Eigenschaften der vereinigten Körper aber fortdauern (auch die Gasmischungen seien solche schwache chemische Verbindungen); bei Dem, was als Verbindung im engeren Sinne bezeichnet werde, entstehe aber ein Körper von anderen charakteristischen Eigenschaften als die der ihn zusammensetzenden Körper sind. — Um die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen letzterer Art handelt es sich uns nun hier. Berthollet rügte an der früheren Auffassung dieses Gegenstandes, daß man für die Beantwortung der Frage, nach welchen Verhältnissen sich Bestandtheile zu Verbindungen vereinigen können, nur in Betracht gezogen habe, nach welchen Verhältnissen solche Verbindungen zusammengesetzt sind, die bei chemischen Processen zur Ausscheidung kommen. Daß man hier bestimmte Verhältnisse vorgefunden habe, sei oft so gedeutet worden, als ob es eine allgemeine Eigenschaft der Verbindungen sei, sich nach constanten Proportionen zu bilden; aber Dies sei ein Irrthum. Wo Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen sich bilden, seien die vorerwähnten Umstände: Cohäsion und Elasticität, wesentlich mit von Einfluß. Für die Salze, deren Zusammensetzung Berthollet zunächst besprach, sei das Verhältniß, nach welchem sich eine Säure und eine Base in Lösung gegenseitig neutralisiren, ein bestimmtes; brauche eine und dieselbe Menge eines Körpers einer Art zur Neutralisation von verschiedenen

Körpern der anderen Art ungleiche Mengen, ſo üben dieſe doch die gleiche Wirkung aus; die Wirkungen ſeien aber die Producte der Mengen und der Verwandtſchaftsgrößen, und die letzteren ergeben ſich alſo hier als im umgekehrten Verhältniſſe zu den erſteren ſtehend. So lange Alles gelöſt bleibe, können indeſſen auch nach allen anderen Verhältniſſen die Beſtandtheile des Salzes in wahrer chemiſcher Verbindung untereinander ſein. Für ein zur Ausſcheidung kommendes Salz könne die Zuſammenſetzung dann eine conſtante ſein, wenn die Cohäſion (Schwerlöslichkeit) des Salzes für ein gewiſſes Verhältniß der Beſtandtheile von der der letzteren ſehr verſchieden ſei; eine ſehr lösliche Säure und eine ſehr lösliche Baſe können ein ſolches ſchwerer lösliches Salz von conſtanter Zuſammenſetzung bilden, aber wenn von den zwei Beſtandtheilen eines Salzes der eine leichtlöslich, der andere ſchwer- oder unlöslich ſei, können von einem Grenzverhältniß an, bei welchem die für die Ausſcheidung des erſteren nöthige Menge des letzteren Beſtandtheiles eben vorhanden ſei, nach ſtetig wechſelnden Verhältniſſen noch andere Verbindungen exiſtiren, in welchen auf eine gewiſſe Menge des leichtlöslichen Beſtandtheiles ſtetig zunehmende Mengen des anderen enthalten ſeien. Aehnliches habe da ſtatt, wo der eine Beſtandtheil mit großer Elaſticität begabt ſei, der andere nicht; es iſt unnöthig, auch hierfür näher anzugeben, wie Berthollet z. B. für die Verbindungen der Kohlenſäure mit einer Baſe die verſchiedenſten Verhältniſſe als innerhalb gewiſſer Grenzen nothwendig mögliche betrachtete. Aber auch für die Zuſammenſetzung der einfacheren Verbindungen kommen nach ihm die ungleichen Grade der Cohäſion und der Elaſticität weſentlich mit in Betracht, wenn die Vereinigungsverhältniſſe der Elemente conſtante oder auch nur in gewiſſe Grenzen eingeſchloſſen ſeien. Zwei Elemente, deren Cohäſion bez.-w. Elaſticität nahezu dieſelbe und auch die ihren Verbindungen zukommende ſei, können ſich nach allen Verhältniſſen vereinigen. Finde für Ein Verhältniß in Folge eintretender ſtärkerer Condenſation eine bedeutende Abänderung einer dieſer Eigenſchaften ſtatt — wie denn z. B. dem Waſſer eine viel ge-

ringere Elasticität zukomme als seinen Bestandtheilen —, so resultire eine Verbindung mit constanter Zusammensetzung. Seien jene Eigenschaften für die beiden Elemente sehr ungleich, so können Grenzverhältnisse existiren, von welchen ab oder zwischen welchen die Zusammensetzung stetig variiren könne; habe das eine Element eine beträchtliche Cohäsion und das andere eine beträchtliche Elasticität, so ergebe sich ein Grenzverhältniß, sofern eine gewisse Menge des ersteren dafür, daß seine Cohäsion überwunden werde, eine gewisse Menge des letzteren als Minimum nöthig habe, und ein anderes Grenzverhältniß, sofern eine gewisse Menge des letzteren Elementes dafür, daß seine Elasticität überwunden werde, eine gewisse Menge des ersteren als Minimum nöthig habe. Namentlich für Metalloxyde betrachtete Berthollet solche Grenzverhältnisse, und Schwankungen der Zusammensetzung innerhalb derselben, als statthabend, und ausdrücklich bestritt er jetzt die entgegenstehende Ansicht Proust's als irrig: daß die Verbindungsverhältnisse der Oxyde wie die der eigentlichen chemischen Verbindungen überhaupt durch ein unabänderliches Gesetz festgestellt seien. Für die Metalle wie für andere Substanzen, welche des Eingehens in Verbindungen fähig seien, gelte bei ihrer Oxydation, daß die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs nicht lediglich von der Verwandtschaft des Metalles zu ihm, sondern auch von den Umständen abhänge, welche für die Aufnahme günstig oder ungünstig seien; ein solcher Umstand sei namentlich die Temperatur, wo denn allerdings ein gewisser Wärmegrad durch Abschwächung der Cohäsion des Metalles ohne allzugroße Steigerung der Elasticität des Sauerstoffs der für die Oxydation eines Metalles vorzugsweise günstige sein könne. Und namentlich noch bezüglich der Zusammensetzung der Schwefelmetalle sprach sich Berthollet gegen Proust's Behauptung aus, daß auch hier fixe Proportionen anzuerkennen seien.

Proust blieb die Antwort nicht schuldig; er gab sie 1804 in zwei rasch sich folgenden Abhandlungen über die Schwefel-

und über die Sauerstoffverbindungen der Metalle*). Er drückte sein Erstaunen darüber aus, daß Berthollet die Behauptung, die Metalle können sich mit Schwefel nach wechselnden Verhältnissen verbinden, ohne Beweise ausspreche. Denn für eine ganze Anzahl Metalle kenne man ja nur Eine Schwefelungsstufe, und wenn für das Eisen dargethan sei, daß es sich nach zwei Verhältnissen mit Schwefel vereinige, so seien diese ebenso constante und fixe, wie die der Vereinigung desselben Metalles mit Sauerstoff. Dasselbe Princip, was die Bildung der einen Art dieser Verbindungen beherrsche, beherrsche auch die der anderen, und wenn die Natur und die Kunst zwischen dem Schwefeleisen mit dem Minimum und dem mit dem Maximum an Schwefel keine intermediär zusammengesetzten Verbindungen aufweisen, so habe man keinen Grund, sich mit der Annahme wechselnder Verhältnisse zu beeilen. Wenn er, Proust, den Schwefelgehalt des Schwefelantimons als etwas Constantes betrachte, so ziehe nicht er sondern die Natur den Bemühungen jedes Chemikers eine Schranke, welcher unternehmen wollte, Schwefelantimon mit etwas größerem oder etwas kleinerem Schwefelgehalte darzustellen. Je genauer und vielfältiger man die Verbindungen untersuche, um so mehr finde man die Existenz constanter Verhältnisse bestätigt; nur dürfe man nicht Gemenge und Gemische mit eigentlichen Verbindungen verwechseln. — Ebenso bestimmt sprach sich Proust auch jetzt über die Zusammensetzung der Oxyde aus, den ganzen Gegensatz hervorhebend, in welchem Berthollet's Lehre von den innerhalb gewisser Grenzen stetig wechselnden Verhältnissen zwischen einem Metall und Sauerstoff zu seiner eigenen Ansicht stand, daß die Oxydation aller der Vereinigung mit Sauerstoff fähiger Substanzen im Allgemeinen ganz bestimmte Verhältnisse einhalte. Letzteres ergebe sich bei der Betrachtung der Sauerstoffverbindungen des Schwefels, des Phosphors, des Stickstoffs u. A. ebenso wie bei der der Sauerstoffverbindungen, der Metalle. Proust

*) Journal de physique, T. LIX, p. 260 u. 321.

prüfte die Beweiskraft der von Berthollet für seine Behauptungen angeführten Thatsachen und die Zulässigkeit der von diesem Forscher gezogenen Folgerungen; auf die Einzelnheiten dieser Prüfung darf ich hier nicht eingehen. Aber das Resultat war wiederum für Proust, daß es, und ganz allgemein für die chemischen Verbindungen, fixe Proportionen gebe. Wenn es unmöglich ist, sagte er, eine Unze Salpetersäure, ein Oxyd, ein Schwefelmetall, einen Tropfen Wasser nach anderen Verhältnissen darzustellen, als die, welche die Natur diesen Verbindungen von Ewigkeit her angewiesen hat, so muß man zugestehen, daß es eine den Anordnungen der Natur unterworfene Wage giebt, welche selbst in unseren Laboratorien die Verhältnisse der Bestandtheile in den Verbindungen bestimmt. Speciell richtete sich aber noch Proust's Betrachtung gegen die Verwechselung von Gemengen und Gemischen mit wahren chemischen Verbindungen: der Gemenge aus einem Metalle z. B. mit einem Oxyde desselben, in s. g. Metallasche, wie sie durch das Erhitzen von Zinn, Blei o. A. an der Luft erhalten wird und je nach der Menge des darin eingemengten Metalles sehr wechselnde Zusammensetzung ergeben kann. Wenn sich auch nicht direct mit Sicherheit entscheiden lasse, ob ein Molecül eines Metalles wirklich sprungweise zu einem Molecüle solchen Oxydes, wie man es kenne, werde oder unter Durchlaufen successiver Stadien in der Oxydation, so spreche doch die Analogie zu Gunsten der ersteren Ansicht. Kalilösung mit etwas Säure versetzt sei eine gemischte Lösung von Kali und einem Kalisalz; ein Molecül Kali oder auch einer Erde oder auch eines Metalloxydes nehme, wenn mit Säure zusammengebracht, nicht ein Viertheil oder die Hälfte der zu seiner Neutralisation nöthigen Menge derselben auf, sondern sofort die ganze Menge, welche ihm nach dem Maße seiner Verwandtschaft zu der Säure zukomme; und so sei es bei allen chemischen Verbindungen, so auch bei allen denen des Sauerstoffs. Gewiß werde dieses Element sich auch den Metallen gegenüber nicht anders verhalten, als dem Schwefel, dem Phosphor, dem Kohlenstoff gegenüber, mit wel-

chen Substanzen es nur Verbindungen nach fixen Proportionen bilde; alle Ursache habe man, zu glauben, daß die Metalle bei der ersten Einwirkung des Sauerstoffs sich mit soviel von ihm verbinden, als dem einen oder dem anderen der Verhältnisse entspreche, welche als Oxydation im Minimum und als Oxydation im Maximum bezeichnet werden. Proust führte Dies noch weiter aus, auch daß man Gemische verschiedener Oxyde desselben Metalles, welche für sich erhalten und untersucht werden können, nicht für eigenthümliche Oxyde zu halten habe, wenn sie in einer Säure gemeinsam gelöst sind; er bekämpfte die von Berthollet hierüber geäußerten Ansichten (vgl. S. 231), und auch die Angaben einzelner Chemiker, welche für gewisse Metalle eine größere Zahl für sich darstellbarer ungleicher Oxydationsstufen gefunden haben wollten.

Berthollet entgegnete hierauf in mehreren, 1805 veröffentlichten Abhandlungen*). Er habe nicht behauptet, daß bei der Einwirkung verschiedener Körper auf einander überhaupt keine Verbindungen nach constanten Proportionen entstehen; wohl aber, daß die Zahl solcher Verbindungen viel geringer sei, als man es geglaubt habe, und daß, wo solche constante Proportionen vorkommen, der Grund dafür zu suchen sei in den Cohäsionsverhältnissen der zur Einwirkung gebrachten Körper, oder in der bei der Verbindung vor sich gehenden Condensation, und in der Elasticität, welche den Bestandtheilen der Verbindung zukommen. Einmal mehr betonte er, daß man die Cohäsion und die Elasticität als zwei Kräfte zu betrachten habe, welche der Verwandtschaftskraft entgegengesetzt seien und die Wirkungen derselben einschränken, ihrerseits aber selbst mit der Temperatur sich ändern. Aber auch in den Resultaten experimentaler Forschung glaubte Berthollet immer noch Stützen für seine Ansicht zu finden: nicht nur darin, daß Schwefel sich nach verschiedenen Verhältnissen mit den Alkalien vereinigen könne, sondern auch in der wechselnden Zusammensetzung, welche

*) Journal de physique, T. LX, p. 284 u. 345; T. LXI, p. 352.

nach verschiedenen damals vorliegenden Analysen dem Schwefelblei und anderen natürlich sich findenden Schwefelmetallen zukomme; endlich auch in Dem, was sich für Metalloxyde ergebe, denn für das Zinn seien jedenfalls mehr als die zwei von Proust angenommenen Oxydationsstufen anzuerkennen: mindestens fünf verschieden zusammengesetzte Oxyde, für das Blei mindestens vier und auch für das Eisen mehr als die beiden, nach Proust's Behauptung allein existirenden. Wohl mögen, meinte Berthollet, unter allen zwischen dem Maximal- und dem Minimalverhältniß liegenden möglichen Proportionen einzelne die bei der Oxydation sich vorzugsweise herstellenden sein; aber im Ganzen beharrte er doch bei seiner früheren Ansicht.

Einen erheblichen Schritt dafür, daß diese Discussion der Entscheidung zugeführt werde, that jetzt wieder Proust, in den von ihm 1806 veröffentlichten Untersuchungen über Kobalt-, Nickel- u. a. Erze*). Er unterschied hier einfacher zusammengesetzte Verbindungen als Elementar- oder eigentliche chemische Verbindungen von complicirter zusammengesetzten: Vereinigungen oder Mischungen der ersteren. Die eigentlichen Verbindungen seien in dem Mineralreiche (der unorganischen Chemie) aus zwei und höchstens aus drei, äußerst selten aus vier Elementen bestehend; in der Bildung der organisirten Körper erhebe sich die Natur zu eigentlichen Verbindungen, welche drei und mehr Elemente enthalten. Aber in den Vereinigungen oder Mischungen dieser eigentlichen Verbindungen können mehrere derselben, selbst bis zu fünf, zusammen vorkommen, und zwar nach wechselnden Verhältnissen: so in dem Fahlerz, für welches Klaproth's Analysen veränderliche Zusammensetzung ergeben haben. Dieses Mineral gehöre jedoch auch nicht zu der Classe der eigentlichen chemischen Verbindungen, mit deren Untersuchung jetzt die Chemiker beschäftigt seien, um die Principien zu ermitteln, nach welchen die Bildung derselben vor sich gehe. Klaproth selbst werde, wenn um seine Meinung be-

*) Journal de physique, T. LXIII, p. 364.

fragt, sagen, eine eigentliche chemische Verbindung sei eine privilegirte Bildung, welcher die Natur bestimmte Verhältnisse anweise: ein Etwas, das die Natur selbst in den Laboratorien immer nur mit der Wage in der Hand schaffe, pondere et mensura bestimmt sein lasse; für die wahren Verbindungen, werde Klaproth ferner sagen, sei Das zu beachten, daß ihre Eigenschaften so unveränderlich seien wie das Verhältniß ihrer Elemente. Eine ganze Reihe solcher Verbindungen zählte nun Proust auf, deren jede unter den verschiedensten Umständen gebildet und an den verschiedensten Orten vorkommend stets dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt. Anders sei es allerdings bei den Vereinigungen und Mischungen solcher Verbindungen. — Diese Ansichten legte Proust namentlich seinen Betrachtungen verschiedener schwefelhaltiger Mineralien zu Grunde. Aber auch über die Zusammensetzung der Oxyde sprach er sich 1806, bei Gelegenheit seiner da veröffentlichten Untersuchungen über das Kobalt*), noch einmal aus. Er erinnerte daran, daß mit Sicherheit Metalle bekannt seien, welche sich nach zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen können, und er fügte jetzt hinzu, daß er nie die Absicht gehabt habe, die Zahl der für ein Metall möglichen Oxydationsstufen beschränken zu wollen. Aber die Existenz verschiedener Oxyde desselben Metalles müsse mit Sicherheit erwiesen und dürfe nicht auf unzuverlässige Resultate von Versuchen hin angenommen, nicht auf theoretische Betrachtungen hin vorausgesetzt werden. Für einzelne Metalle hielt Proust jetzt auch mehr als zwei Oxydationsstufen für möglich, als eigenthümliche und abgesehen von solchen intermediären, welche aus der Vereinigung wirklich eigenthümlicher hervorgehend zu betrachten seien; und daß ein Element nach dreierlei Verhältnissen Verbindung mit Sauerstoff eingehen könne, zeige ja auch der Stickstoff.

Nicht mehr an die Besprechung der Schwefel- und der Sauerstoffverbindungen der Metalle lehnte Berthollet die

*) Journal de physique, T. LXIII, p. 438.

Weiterführung der Discussion in der, 1806 veröffentlichten dritten Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft*) an. Im Allgemeinen erinnerte er hier daran, daß ihn seine Forschungen unterscheiden ließen zwischen Verbindungen, die immer nach demselben Verhältnisse zusammengesetzt seien (Wasser, Ammoniak z. B.), und anderen, deren Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen veränderlich sei; Proust habe die über die letzteren Verbindungen ausgesprochenen Ansichten bekämpft, aber seine eigenen Meinungen je nach den zur Sprache gebrachten Gegenständen modificirt. Speciell besprach Berthollet hier aber nur die Auffassung Proust's bezüglich der Constitution solcher Flüssigkeiten, welche Kali nebst etwas Säure enthalten (vgl. S. 236), und suchte er die Unhaltbarkeit dieser Auffassung darzuthun; in der Erörterung noch anderer Beispiele wollte er zeigen, daß allerdings eine Säure und eine Base nach wechselnden Verhältnissen Verbindung eingehen können, namentlich Kohlensäure mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen nach sehr verschiedenen, allmälig sich ändernden Verhältnissen zu bilden im Stande sei.

So stand der Streit am Ende des Jahres 1806. Proust wie Berthollet waren im Wesentlichen bei ihren ursprünglichen Ansichten beharrend geblieben, wenn auch Jeder von Beiden gewisse Concessionen gemacht hatte: z. B. in dem Zugeständnisse der Existenz von Verbindungen, deren Zusammensetzung Ausnahmen von den als eigentlich geltend betrachteten Gesetzmäßigkeiten abgebe. Es war ein merkwürdiger, für die Entwickelung der Chemie im höchsten Grade wichtiger Streit, welcher hier zwischen zwei ausgezeichneten Forschern geführt wurde. Wie elementar und fast selbstverständlich erscheinen uns jetzt Wahrheiten, welche damals noch so lebhaft bestrittene, so schwer zur Anerkennung zu bringende waren! Welcher Gegensatz in der Art der Forschung und in der Beweisführung für

*) Journal de physique, T. LXIV, p. 168 u. 193.

die aufgestellten Behauptungen zeigt sich bei den Männern, über deren wissenschaftlichen und echt wissenschaftlich geführten Streit hier etwas eingehender zu berichten war! Berthollet kommt durch Speculation zu gewissen allgemeinen Sätzen, von welchen aus er deductiv die Thatsachen auffaßt, und auf Thatsachen, welche seinen Deductionen entsprechen, legt er vorzugsweise Gewicht; Proust erhebt sich, von den Resultaten einzelner analytischer Bestimmungen ausgehend, inductiv zu allgemeinen Sätzen, und von der Richtigkeit der letzteren überzeugt betrachtet er die Angaben über Thatsachen, welche mit diesen Sätzen nicht in Einklang stehen, als unrichtige, oder als auf Thatsachen von anderer Ordnung sich beziehend, als die, für welche jene Sätze ausgesprochen seien. Berthollet stützte sich vielfach auf die Angaben Anderer und kämpfte mit Munition, welche er Anderen entlieh; Proust's Waffen waren solche, welche er sich selbst verfertigt hatte: in allen Hauptsachen seine eigenen experimentalen Bestimmungen, an deren Zuverlässigkeit er nicht zweifelte. Erscheint jetzt Vielen der Streit als einer, dessen Ausgang nicht zweifelhaft sein konnte, und Berthollet's Beharren bei seinen Ansichten als ein hartnäckiger Widerspruch gegen klar dargelegte Wahrheiten: anders stellt sich die Sache, wenn wir uns in die damalige Zeit mehr hineindenken und von einer wissenschaftlichen Ueberzeugung, die uns jetzt freilich eine ganz geläufige ist, als einer damals erst noch zu begründenden uns frei halten. Wir dürfen nicht vergessen, wie unsicher damals noch in vielen Fällen die analytischen Methoden waren, und wie alle hierauf beruhenden Verschiedenheiten in den Resultaten verschiedener Chemiker für die Zusammensetzung derselben Verbindung für Berthollet eine verrätherische Unterstützung seiner Ansichten abgaben; nicht, daß viele Thatsachen später erst ihre Aufklärung erhalten konnten, als man nicht discutirte, ob wahre chemische Verbindungen nach stetig wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt sein können, sondern zur Deutung der Beobachtungsresultate den Grundsatz benützen konnte, daß die Zusammensetzung solcher Verbindungen nur nach verhältnißmäßig wenigen Ver-

hältniſſen möglich iſt. Welche Bewandtniß es mit dem Säurerückhalt hat, welcher gewiſſen Baſen bei der Ausfällung derſelben leicht anhängt, fand dann erſt ſeine richtigere Auffaſſung; wenn Berthollet in der wechſelnden Zuſammenſetzung des niedergeſchlagenen kohlenſauren Salzes derſelben Baſe oder für rein gehaltener Verbindungen der Kohlenſäure mit demſelben Alkali, wenn er in dem wechſelnden Oxydationsgrade des Queckſilbers in der Auflöſung desſelben in Schwefel- oder Salpeterſäure oder den daraus zu erhaltenden Salzen Beweiſe dafür ſehen zu können glaubte, daß die Beſtandtheile dieſer Verbindungen nach ſtetig ſich ändernden Verhältniſſen zuſammentreten, ſo war Dies etwas den Kenntniſſen jener Zeit ganz Entſprechendes. Wäre in ſpäterer Zeit die Lehre von den conſtanten Proportionen nicht ſchon als unzweifelhaft feſtſtehend angenommen geweſen, ſo würde, was da über die Zuſammenſetzung der gefällten kohlenſauren Magneſia oder des baſiſch-ſchwefelſauren Kupferoxydes u. a. nicht nur, ſondern auch was von competenteſter Seite über die verſchiedenen Verbindungen der Kohlenſäure mit Ammoniak oder über die ſalpeterſauren Salze des Queckſilbers gefunden worden iſt, zur Begründung jener Lehre weniger als zur Beſtreitung derſelben geeignet befunden worden ſein. Berthollet hat in dieſem Streite oft Irriges behauptet; aber was er dabei unſerer Wiſſenſchaft in Schulung des Denkens über chemiſche Gegenſtände genützt hat, ſoll nicht vergeſſen ſein; von hohem Einfluſſe hierauf war ſein Verſuch einer chemiſchen Statik, erſchien dieſes Werk auch vielen, vorzugsweiſe dem Praktiſchen zugewendeten Chemikern wie ein apokalyptiſches Buch, deſſen Inhalt viel Aufſchluß über das Weſen der chemiſchen Vorgänge biete aber ſchwer zu deuten ſei, und jetzt noch ſind von Berthollet aufgeſtellte Sätze und die Prüfung derſelben der Gegenſtand wichtiger chemiſcher Unterſuchungen. Diejenigen Sätze allerdings nicht mehr, die er bezüglich der wechſelnden Verhältniſſe ausgeſprochen hatte, nach welchen ſich ungleichartige Elemente verbinden ſollten. Hier iſt die Entſcheidung längſt zu Gunſten der entgegenſtehenden Anſichten Prouſt's

ausgefallen. Und für Diesen ist zu bewundern, wie er aus einer verhältnißmäßig kleinen Zahl von Thatsachen, und keineswegs immer genau festgestellter, der Wahrheit entsprechende Behauptungen von allgemeinster Tragweite abzuleiten wußte. Denn Proust's Schlußfolgerungen sind viel richtiger, als die Bestimmungen der Zusammensetzung, von welchen er ausgeht; wenn er z. B. wiederholt gegen Berthollet geltend machte, 100 Th. Eisen können nicht mit mehr als 90 Th. Schwefel eine wahre chemische Verbindung eingehen, und Dies sei die Zusammensetzung des Eisenkieses, so würde Berthollet gerade in der Kenntniß der richtigen Zusammensetzung der letzteren Verbindung einen Beweis gegen die Meinung Proust's gehabt haben, daß und welche Proportionen für die Verbindungen des Eisens von der Natur festgestellt seien. Aber solche Betrachtungen, ließe sich gleich die Zahl der Beispiele für sie leicht vergrößern, mindern nicht Proust's Verdienst, eine der wichtigsten Wahrheiten bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen erkannt und gegen Berthollet's Bestreitung siegreich vertheidigt zu haben; so wenig, wie es ihm zum Vorwurf zu machen ist, daß er namentlich in den ersten Zeiten seiner Beschäftigung mit diesem Gegenstande die Zahl der chemischen Verbindungen, welche zwei Elemente eingehen können, zu klein angenommen: die Behauptung der Wahrheit, von welcher er überzeugt war, gleichsam auf die Spitze getrieben hat.

Nach dem Jahre 1806 finden sich bei Proust und bei Berthollet wohl noch Bezugnahmen auf den Streit, welcher sie in den vorausgegangenen Jahren beschäftigt hatte, doch keine von solchem Einfluß auf die Gestaltung unserer Wissenschaft, daß ich sie hier zu besprechen hätte. Auf zwei an sich keineswegs identische Gegenstände hatte sich, in gemeinsamer Behandlung derselben, dieser Streit erstreckt: wie in Flüssigkeiten enthaltene Körper chemisch auf einander einwirken (auch hierüber war Proust anderer Ansicht als Berthollet; vgl. z. B. S. 236), und welche Zusammensetzungsverhältnisse ausge-

ſchiedenen oder überhaupt für ſich exiſtirenden homogenen Verbindungen zukommen. Erſt ſpäter wurden dieſe beiden Gegenſtände ſchärfer von einander getrennt betrachtet; zu der Zeit, bis zu welcher wir jetzt gekommen ſind, erſchien die Entſcheidung der Frage, ob eigentliche chemiſche Verbindungen nicht etwa nur in gewiſſen Fällen ſondern allgemein nach conſtanten bez.=w. ſprungweiſe ſich ändernden Verhältniſſen zuſammengeſetzt ſeien, wohl — mindeſtens für Prouſt — als die wichtigere. Die endgültige Entſcheidung wurde nicht durch Fortſetzung theoretiſcher Erörterungen noch durch die experimentale Unterſuchung von noch mehr einzelnen Verbindungen oder einzelnen Körpern, welche man für ſolche hielt, herbeigeführt; ſie kam von anderer Seite her. — Von einem unveränderlichen Geſetze hatte Prouſt mehrmals geſprochen, welches die den wahren Verbindungen zukommenden Zuſammenſetzungsverhältniſſe beherrſche. Er ſelbſt hatte nur Wirkungen dieſes Geſetzes feſtgeſtellt; die Erkenntniß des letzteren, ſo daß die von Prouſt behaupteten fixen Proportionen als nothwendige Conſequenzen einer allgemein gültigen und beſtimmt formulirten Geſetzmäßigkeit erſchienen, erſchloß ſich den Chemikern im Allgemeinen erſt in der Aufſtellung der atomiſtiſchen Theorie durch Dalton. Für einfachere Verbindungen war die Exiſtenz beſtimmter Verhältniſſe für die Zuſammenſetzung derſelben bereits eingeſehen, aber für jede Verbindung war die Ermittelung und Betrachtung dieſes Verhältniſſes etwas Vereinzeltes, ganz auf die betreffende Verbindung Beſchränktes; durch die Regelmäßigkeiten, welche Dalton kennen lehrte, kamen die Verhältniſſe, nach welchen die Elemente zu verſchiedenen Verbindungen vereinigt ſind, in einen Zuſammenhang unter einander. Der Erfaſſung dieſes Zuſammenhanges und der Formulirung deſſelben in der atomiſtiſchen Theorie waren indeſſen wichtige, wenn auch faſt unbeachtet gebliebene Forſchungen über die Verhältniſſe vorausgegangen, nach welchen ſich Körper, die das Lavoiſier'ſche Syſtem ſelbſt ſchon als

zusammengesetzte betrachtete, zu neuen Substanzen vereinigen: die Säuren und die Basen zu neutralen Salzen, und über die Regelmäßigkeiten, welche diese Verhältnisse als unter einander verknüpft erscheinen lassen. Ueber diese Forschungen habe ich zunächst, und im Anschlusse daran über die Aufstellung der atomistischen Theorie zu berichten.

Erkenntniß der Regelmäßigkeiten in den chemiſchen Proportionen und Aufſtellung der atomiſtiſchen Theorie.

Die Erkenntniß, daß von verſchiedenen aber unter ſich ähnlichen Subſtanzen ungleiche Mengen mit der nämlichen Quantität eines andersartigen Körpers in Verbindung gehen, läßt ſich mit Sicherheit bis in das ſiebenzehnte Jahrhundert zurückverfolgen. In der zweiten Hälfte deſſelben beſprach z. B. Lemery, daß zur Auflöſung eines gewiſſen Gewichtes Queckſilber viel weniger Salpeterſäure nöthig ſei, als zur Auflöſung eines ebenſo großen Gewichtes Wismuth, und ſuchte er Dies aus dem geringeren Zuſammenhange der Queckſilbertheilchen zu erklären; an dem Ende deſſelben Jahrhunderts gab Kunckel an, daß die nämliche Menge Salpeterſäure nahezu gleiche Gewichte Queckſilber und Silber, aber beträchtlich viel weniger Eiſen löſe; und in dem erſten Viertel des achtzehnten Jahrhunderts ſtellte Stahl unter die Gegenſtände, welche von der Chemie noch zu bearbeiten ſeien, auch die Unterſuchung der ungleichen Gewichtsmengen verſchiedener Metalle, welche durch dieſelbe Quantität einer Säure gelöſt werden. Das waren rohe Wahrnehmungen, ohne Berückſichtigung, welche Veränderung die Säure ſelbſt bei dem Löſen der Metalle erleide. Und andererſeits führten die von Homberg am Ende des ſiebenzehnten Jahrhunderts angeſtellten Verſuche nicht weiter, durch welche dieſer Chemiker die Mengen reiner (waſſerfreier) Säure beſtimmen wollte, die in den zur Neutraliſation derſelben Menge Weinſteinſalz (kohlenſauren Kali's) nöthigen Quantitäten verſchiedener wäſſeriger Säuren enthalten ſeien: als die geſuchte Menge reiner Säure ergebend wurde die

Gewichtszunahme betrachtet, welche die zur Trockne eingedampfte Salzmasse im Vergleiche zu dem angewendeten Weinsteinsalze zeigte, und diese Gewichtszunahme glaubte Homberg bei Anwendung von Vitriolsäure, Salpetersäure und Salzsäure gleich groß und bei Anwendung von Essigsäure um nur ein Geringes größer zu finden.

Die erste Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts verstrich, ohne daß über die Verbindungsverhältnisse zwischen Säuren und solchen Körpern, die sich mit ihnen vereinigen können, Anderes von Erheblichkeit für den jetzt von uns zu betrachtenden Gegenstand gefunden worden wäre. Von der Mitte dieses Jahrhunderts an machen sich aber Bestrebungen geltend, die Zusammensetzung verschiedener neutraler Salze genauer zu bestimmen; die Begriffe: wasserfreie Säure und reine Base wurden jetzt den Chemikern geläufig, und die Mengen solcher Substanzen suchte man festzustellen, welche die neutralen Salze zusammensetzen. Von 1775 an war namentlich Bergman, von 1780 an auch Kirwan in dieser Richtung thätig, und die von diesen Forschern gefundenen, übrigens unter sich meistens erheblich differirenden Resultate waren die von den Chemikern jener Zeit, und bis in den Anfang unseres Jahrhunderts, vorzugsweise berücksichtigten. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen denjenigen Gewichtsmengen der Säuren einerseits, der Basen andererseits, welche sich zu neutralen Salzen vereinigen, war weder dem Einen noch dem Anderen der beiden genannten Männer bekannt; welche Quantitäten verschiedener Körper der einen Art auf eine constante Menge eines Körpers der anderen Art kommen, wurde allerdings untersucht, aber die Zahlen, die hierbei sich ergaben, wurden nur in der Richtung betrachtet, in wie fern ihre Ordnung mit der der Verwandtschaftsgrößen übereinstimme; Bergman sprach sich dahin aus, daß eine Base eine um so größere Menge von einer Säure zur Neutralisirung erfordere, je größer die Verwandtschaft dieser Säure zu ihr sei, und daß das Entsprechende auch für die zur Neutralisation derselben Quantität einer Säure nöthigen Mengen verschiedener Basen gelte: so daß die Reihen-

folge der zur Neutralisirung einer gewissen Quantität einer Säure resp. einer Base erforderlichen Mengen verschiedener Basen resp. Säuren auch die Reihenfolge der Verwandtschaftsgrößen angebe. Auf Bergman's Autorität hin wurde diese Ansicht eine ziemlich verbreitete, wenn auch Kirwan sie nur als theilweise richtig anerkannte; wir begegnen ihr wieder bei wichtigen Arbeiten, über welche ich bald zu berichten habe.

Zu der Bekanntschaft mit einer Gesetzmäßigkeit in den Verbindungsgewichten von Säuren und Basen erhob sich wohl zuerst Cavendish. Wie übereinstimmend, nach Begriff und Ausdrucksweise, mit später Anerkanntem ist, wenn er bereits 1767*) eine gewisse Menge fixes Alkali als „äquivalent" bezeichnete mit einer bestimmten Menge Kalk, Dies dahin erläuternd, daß diese Mengen beider Substanzen dieselbe Quantität Säure neutralisiren. Wie entsprechend einer Erkenntniß, die erst viele Jahre nachher zum Gemeingut der Chemiker wurde, ist, was er 1788**) bezüglich der Angabe der Stärke von wässeriger Schwefelsäure sagte. Als Maß dieser Stärke gab er an, wieviel Marmor 1000 Theile der Schwefelsäure lösen (neutralisiren) könnten, und er bemerkte dazu: Direct lasse sich Dies nicht wohl ermitteln, da das resultirende Salz schwerlöslich sei und die Einwirkung der Säure auf den Marmor hindere; er habe die Bestimmung ausgeführt durch Ermittelung, wieviel vitriolsaures Blei sich bei Fällung der zu untersuchenden Vitriolsäure mit Bleizucker bilde, und durch Berechnung unter Voraussetzung, daß so viel Vitriolöl, als 100 Th. vitriolsaures Blei zu bilden vermöge, 33 Th. Marmor lösen könnte, da er durch Versuche gefunden habe, daß diese Menge Vitriolöl so viel fixes Alkali neutralisire, wie die zum Auflösen von 33 Th. Marmor nöthige Menge Salpetersäure. Deutlich ergiebt sich, daß nach Cavendish' Ansicht die verschiedenen Mengen zweier Säuren, welche

*) In einer Abhandlung über ein Londoner Brunnenwasser; Philosophical Transactions f. 1767, p. 102.

**) In einer Abhandlung über das Gefrieren wässeriger Salpeter- und Schwefelsäure; Philosophical Transactions f. 1788, p. 178.

die nämliche Menge Einer Base neutralisiren, Dies auch gegenüber einer und derselben Menge einer anderen Base thun; aber ohne allen Einfluß auf die Gestaltung des chemischen Wissens blieb, was Cavendish in so knapper Form und ganz gelegentlich ausgesprochen hat, und unbeachtet selbst dann, als die Aufmerksamkeit der Chemiker auf andere, diesen Gegenstand betreffende Arbeiten gelenkt war.

Dies war erst spät der Fall: beträchtlich viel später, als die Arbeiten ausgeführt und veröffentlicht waren, welche wir jetzt als die Grundsteine des bei uns als Stöchiometrie bezeichneten Theiles des chemischen Wissens abgebend betrachten. Und bezüglich dieser Arbeiten selbst: welche unter den von verschiedenen Chemikern ausgeführten eigentlich das Fundament dieses Wissens gelegt haben, sind dann irrige Angaben fast allgemein als richtig angenommen gewesen.

Die Erkenntniß einer Gesetzmäßigkeit, welche die zur Bildung neutraler Salze nöthigen Gewichtsmengen verschiedener Säuren und verschiedener Basen verknüpft, gab dieses Fundament ab, und diese Erkenntniß wurde gewonnen durch genauere Beachtung einer bei der wechselseitigen Zersetzung neutraler Salze sich zeigenden Erscheinung. Solche Zersetzungen waren den Chemikern im vorigen Jahrhundert wohlbekannt. Die Gewichtsverhältnisse bei denselben beachtete in einer hier zu berücksichtigenden Weise, glaube ich, zuerst Lavoisier. In einer Abhandlung, welche einer frühen Zeit seiner Thätigkeit angehört*), sprach er von solchen Zersetzungen und fragte er, ob denn bei der Fällung des salpetersauren Queckſilbers mit schwefelsaurem Alkali oder bei der des salpetersauren Silbers mit salzsaurem Natron das Metall bei dem Wechsel der Säure eben so viel, wie vorher von der einen Säure mit ihm vereinigt war, von der anderen aufnehme, ob überhaupt die beiden Säuren bei dem

*) Ueber die Natur einiger natürlich vorkommenden Wasser; Oeuvres T. III, p. 161.

Austausche der Basen geradeauf in die neuen Verbindungen eingehen oder was aus einem etwaigen Ueberschusse der einen werde? Das waren Fragen, welche Lavoisier als noch nicht zu beantwortende stellte und zu deren Beantwortung er durch das Ausfindigmachen neuer analytischer Methoden beitragen wollte; aber er selbst kam nicht zu einer Lösung des Problems.

Diese ergab sich erst auf Grund der Beachtung, daß bei wechselseitiger Zersetzung zweier neutraler Salze die Neutralität ungestört bleibt. Die Thatsache selbst soll schon vorher bekannt gewesen sein, was allerdings wahrscheinlich ist, ohne daß indessen für die später hierüber gemachten Angaben Zeugnisse aus früheren Schriften beigebracht wären. Das Verdienst, diese Thatsache zur Grundlage des Nachweises einer wichtigen Regelmäßigkeit in den Zusammensetzungsverhältnissen neutraler Salze gemacht zu haben, wurde längere Zeit einem deutschen Chemiker, Wenzel, zugeschrieben, unter Anerkennung, daß nachher ein anderer deutscher Chemiker, Richter, auf dem von Jenem gelegten Grund erfolgreich weiter gearbeitet habe. Aber dem Letzteren kommt das Verdienst dieser Entdeckung ungetheilt zu.

C. F. Wenzel (1740—1793) war ein Chemiker der alten Schule, aber mit einem Sinne und einer Begabung für quantitative Bestimmungen ausgestattet, wie nur Wenige seiner Zeitgenossen. Seine „Lehre von der Verwandtschaft der Körper", welche er 1777 veröffentlichte, betrachtete die Verwandtschaft wesentlich in Beziehung auf die Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich die Körper zu Verbindungen vereinigen; und daß diese Vereinigung nach bestimmten Proportionen stattfinde, lehrte Wenzel ausdrücklich. Die quantitative Zusammensetzung einer großen Zahl neutraler Salze, auch einzelner Schwefelmetalle bestimmte er, theilweise unter Anwendung sehr scharfsinnig erdachter Methoden, genauer, als Dies den berühmtesten Chemikern seiner und der zunächstfolgenden Zeit gelang. In dem genannten Werke sollte nun auch die Fortdauer der Neutralität bei der wechselseitigen Zersetzung neutraler Salze beachtet und daraus erklärt sein, daß das Verhältniß der Mengen zweier Säuren, welche

eine und dieselbe Quantität einer Base neutralisiren, ungeändert auch gelte für die Neutralisation einer und derselben Quantität einer anderen Base, und daß ebenso die Mengen zweier Basen, welche die nämliche Quantität erst einer und dann einer anderen Säure neutralisiren, unter sich in einem constanten (von der Natur der zu neutralisirenden Säure nicht abhängigen) Verhältnisse stehen*), und die Zahlen sind angegeben worden, welche Wenzel für die zur Neutralisation nöthigen Mengen gewisser Säuren und Basen bestimmt und mit welchen er die soeben angegebene Regelmäßigkeit bewiesen habe. Aber wenn auch diese Zahlen den von Wenzel für die Zusammensetzung der Salze gefundenen Resultaten entsprechen: der Fortdauer der Neutralität bei der wechselseitigen Zersetzung zweier neutraler Salze hat Wenzel gar nicht erwähnt und eine daraus abzuleitende Regelmäßigkeit hat er nicht erkannt. Im Gegentheil: wo er von Anwendungen seiner Verwandtschaftslehre handelt und auf Grund der Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung zweier neutraler Salze die dafür, daß vollständige wechselseitige Zersetzung stattfinde, nöthigen Mengen derselben berechnet, macht er wiederholt darauf aufmerksam, daß von einem der Bestandtheile der sich zersetzenden Salze bei der Bildung der neuen ein gewisser Ueberschuß desselben frei bleibe.

Also nicht dazu, ein Grundgesetz der Vereinigungsverhältnisse zwischen Säuren und Basen kennen zu lehren, hätte

*) Wenzel wurde als der Entdecker dieser Regelmäßigkeit wesentlich auf den Bericht hin betrachtet, welchen Berzelius über die Entwickelung der Lehre von den chemischen Proportionen gegeben hat; die Seltenheit des (auch mir früher nicht zugängliche) Buches Wenzel's, in welchem die Entdeckung enthalten sein sollte, ließ den Irrthum erst spät erkennen. Berichtigt wurde dieser Irrthum zuerst durch Heß (Journ. f. pract. Chem., Bd. XXIV, S. 420 ff.), und wiederholt ist noch nachher — namentlich durch Schweigger (Ueber stöchiometrische Reihen im Sinne Richter's; Halle 1853) und durch R. A. Smith (Memoir of J. Dalton and History of the atomic theory up to his time; London 1856) — dargelegt worden, daß das früher an Wenzel zugeschriebene Verdienst jener Entdeckung Demselben nicht zukommt, sondern für Richter zu wahren ist.

Wenzel's Schrift dienen können; wohl aber dazu, die Ueberzeugung von der Constanz der Zusammensetzung bei wahren chemischen Verbindungen zu befestigen und gewisse Anwendungen der Kenntniß, wie solche Verbindungen und namentlich Salze zusammengesetzt seien, geläufiger zu machen. Doch auch in dieser Richtung übte sie kaum einen Einfluß aus. Sehr wenig Anerkennung fand die 1777 veröffentlichte Schrift, welche 1782 noch einmal, bis auf die Jahreszahl auf dem Titel unverändert, dem chemischen Publikum dargeboten wurde; aber auch da und selbst in einer nach dem Tode des Verfassers (1800) veranstalteten Ausgabe kam sie bei den Chemikern nicht zu der Beachtung, welche sie verdiente, während sie später überschätzt wurde, weil sie etwas enthalten sollte, was sich in ihr nicht findet. Die letzten Anhänger der Phlogistontheorie schenkten den von Wenzel angegebenen Zusammensetzungsverhältnissen weniger Vertrauen, als den von so berühmten Chemikern wie Bergman und Kirwan gefundenen; für die Anhänger des neu aufkommenden Lavoisier'schen Systemes bot die Schrift Wenzel's manches Abstoßende: das Festhalten an der Phlogistonhypothese (Wenzel glaubte auch noch das Verhältniß angeben zu können, nach welchem Vitriolsäure und Phlogiston zu Schwefel vereinigt seien) das Beharren bei älteren chemischen Irrlehren (in den Metallsalzen nahm z. B. Wenzel noch Metall als den einen neben Säure als dem anderen Bestandtheil an) und selbst in dem Glauben an die Wahrhaftigkeit der Alchemie (von künstlicher Erzeugung von Silber ist auch in seiner Lehre von der Verwandtschaft die Rede).

Aber ohne Anerkennung blieb auch J. B. Richter (1762—1807), welcher Das, was Wenzel gefunden haben sollte, wirklich gefunden hat, und über dessen Arbeiten etwas eingehender zu berichten volle Veranlassung vorliegt. Wenige Beispiele bietet die Geschichte unserer Wissenschaft, wo in gleichem Grade wichtige und wohlbewiesene Wahrheiten längere Zeit übersehen wurden, und wo, als das Verdienst der Entdeckung derselben

endlich zur Würdigung kam, es dem Entdecker noch geschmälert und zu erheblichem Theile mit Unrecht einem Anderen zugesprochen wurde.

Von seinem ersten Auftreten in der chemischen Literatur an — schon seine Inaugural-Dissertation, 1789, handelte von der Anwendung der Mathematik in der Chemie*) — hat Richter sich bemüht, einzelne Gegenstände der Chemie einer mathematischen Behandlung zu unterwerfen. Sein Bestreben, allgemeinere Regelmäßigkeiten bezüglich der Gewichtsmengen nachzuweisen, nach welchen sich Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen, gewann 1791 einen festen Ausgangspunkt; und von diesem aus arbeitete er rastlos weiter, nicht entmuthigt durch die Theilnahmlosigkeit, welche seine Leistungen fast bei Allen, durch die Mißdeutungen, welche sie bei Einzelnen seiner Fachgenossen während längerer Zeit fanden, festhaltend an seiner Ueberzeugung von der Wahrheit und Wichtigkeit der von ihm erlangten Resultate, sowohl derer, welche später als Naturgesetze von größter Bedeutung lehrend anerkannt worden sind, als solcher, welche mehr charakteristisch für seine Auffassung der Verbindungsgewichte als Wesentliches bezüglich der letzteren ergebend waren.

Die Hoffnung, daß derjenige Theil der Chemie, welcher von den Verwandtschaften und quantitativen Verhältnissen der Elemente handele, mit der Zeit ein Theil der angewandten Mathematik werden könne, sprach Richter auch in dem, 1791 veröffentlichten ersten Stück seiner Mittheilungen „Ueber die neueren Gegenstände der Chymie“**) aus. Diese Schrift enthält sehr

*) Diese Dissertation: De usu matheseos in chemia enthält übrigens noch Nichts, was zu Richter's späteren Entdeckungen in näherer Beziehung stände; sie handelt hauptsächlich über die Ermittelung des specifischen Gewichtes, welches einem in einer Lösung oder in der Verbindung mit einer anderen Substanz befindlichen Körper zukomme.

**) Die von Richter unter diesem Titel in elf Stücken 1791 bis 1802 gemachten Mittheilungen brachten außer Solchem, was die Erkenntniß der uns jetzt beschäftigenden Regelmäßigkeiten betrifft, noch mannichfaltige andere chemische Untersuchungen; den Stücken, welche wesentlich auf die Gewichtsverhältnisse chemischer Verbindungen Bezügliches enthalten, hat

Verſchiedenartiges, und anſcheinend ziemlich beiläufig auch eine Angabe über Etwas, was zum Grundſtein der Erkenntniß der Geſetzmäßigkeiten geworden iſt, welche die Zuſammenſetzungsverhältniſſe neutraler Salze beherrſchen. In einem Aufſatze darüber, „Wie man Weinſteinſäure und concentrirte Eſſigſäure mit Vortheil beinahe zugleich bereiten könne", iſt von der Gewinnung von weinſaurem Kalk und eſſigſaurem Kali durch wechſelſeitige Zerſetzung von eſſigſaurem Kalk und (neutralem) weinſaurem Kali die Rede. Richter bemerkt hierzu: „Wenn man bey dem angezeigten Verfahren alles gehörig beobachtet, ſo iſt ſowohl der entſtandene Kalchweinſtein [weinſaure Kalk] als auch die erhaltene Terra foliata tartari [das eſſigſaure Kali] eine vollkommen neutrale Verbindung. Dieſes gilt der Erfahrung gemäß von allen Zerſetzungen durch die Doppelverwandtſchaft, inſoferne die zur Zerſetzung angewandten Verbindungen ebenfalls neutral ſind." „Hieraus folgt", fährt Richter nun weiter fort, „daß es ein beſtimmtes Verhältniß zwiſchen den Maſſen jeder neutralen Verbindung geben müſſe, und daß die Glieder der Verhältniſſe von ſolcher Beſchaffenheit ſind, daß ſie aus der Maſſe der neutralen Verbindungen ſelbſt beſtimmt werden können; ja daß auch, wenn der eine Beſtandtheil einer neutralen Verbindung als Glied des Verhältniſſes zum andern Beſtandtheil einer andern Verbindung dieſer Art gehört, der erſte Beſtandtheil der letztern Verbindung als ein Glied des Verhältniſſes betrachtet werden müſſe, ſo zum andern Beſtandtheil der erſtern neutralen Verbindung gehört. Wenn z. B. die Beſtandtheile zweyer neutralen Verbindungen A — a, a und B — b, b wären, ſo ſind die Maſſen-Verhältniſſe der durch die Doppelverwandtſchaft entſtandenen neuen neutralen Verbindungen unveränderlich A — a : b und B — b : a." Offenbar aber müſſe man dafür, daß ſolche Verhältniſſe ſich unveränderlich

---

Richter von 1795 an den dem Buche der Weisheit entnommenen Spruch: *Πάντα (ΘΕΟΣ) μέτρῳ καὶ ἀριθμῷ καὶ σταθμῷ διέταξε* (Gott hat Alles nach Maß und Zahl und Gewicht geordnet) vorgeſetzt.

zeigen, die Gewichte der Bestandtheile für den ganz reinen, namentlich wasserfreien Zustand derselben gelten lassen. — Aus hier noch in Betracht kommend ist noch Richter's da bereits ausgesprochene Ansicht: nach einigen von ihm angestellten Versuchen sei es wahrscheinlich, „daß die Neutralitäten reiner chymischer Elemente gegen ein einzelnes derselben in bestimmter Progression fortgehen"; an dieser Ansicht und dem Versuche der Begründung derselben hat er nachher nur allzusehr festgehalten.

Die beiden folgenden Stücke der Mittheilungen „Ueber die neueren Gegenstände der Chymie" — das zweite wurde 1792, das dritte 1793 veröffentlicht — enthalten Nichts auf die Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen Bezügliches. Was Richter bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand fand, legte er zunächst in einem Werke dar, welches er „Anfangsgründe der Stöchyometrie oder Meßkunst chymischer Elemente" betitelte und von dessen I. Theile der 1. Abschnitt, die reine Stöchiometrie enthaltend, 1792 erschien. — In dem Vorberichte zu dieser Schrift bespricht Richter zunächst, daß alle die Wissenschaften, welche es mit Größen zu thun haben, auch der Mathematik zugehören. Ihm selbst habe sich öfters die Frage aufgeworfen, ob und in wie ferne wohl die Chemie ein Theil der angewandten Mathematik sei, und besonders rege geworden sei diese Frage „bey der so gewöhnlichen Erfahrung, daß zwey neutrale Salze, wenn sie einander zerlegen, wiederum neutrale Verbindungen machen; die unmittelbare Folgerung, so ich hieraus zog, konnte keine andere seyn, als daß es bestimmte Größenverhältnisse zwischen den Bestandtheilen der neutralen Salze geben müsse." Die so eben erwähnte Thatsache erkennt Richter hier ausdrücklich als den Ausgangspunkt für seine Bestrebungen abgebend an, die Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen zu erforschen. Und so wichtig ist nach seiner Ueberzeugung die Erkenntniß dieser Regelmäßigkeiten für die Chemie, daß die Bezeichnung dieses Theiles des Wissens mit einem besonderen Namen ihm als angemessen erscheint. „Da

der mathematiſche Theil der Chymie", ſagt er, „mehrentheils Körper zum Gegenſtande hat, welche unzerſetzbare Materien oder Elemente ſind, und die Größenverhältniſſe zwiſchen ihnen beſtimmen lehrt, ſo habe ich keinen kürzern und ſchicklichern Namen für dieſe wiſſenſchaftliche Disciplin ausfindig machen können, als das Wort Stöchyometrie, von στοιχειον, welches in der griechiſchen Sprache ein Etwas bedeutet, was ſich nicht weiter zergliedern läſſet, und μετρειν, welches Größenverhältniſſe finden heißt." — Von dem durch Richter in der Schrift ſelbſt Dargelegten hebe ich hier zunächſt nur das Folgende hervor. Er unterſcheidet ſolche zuſammengeſetzte Körper, deren einzelne bemerkbare Theile nicht alle gleichartig ſeien, als Miſchungen; ſolche, deren bemerkbare Theile ſämmtlich gleichartig ſeien, als Auflöſungen. Wenn eine Auflöſung aus zwei Elementen ſo beſchaffen ſei, daß keinem derſelben, ſo lange es in der Auflöſung bleibe, die eigenthümlichen Merkmale zukommen, welche es vor der Auflöſung hatte (wie z. B. die Reaction einer Säure oder eines Alkali's), ſo werde eine ſolche Auflöſung eine geſättigte oder neutrale, oder auch eine neutrale Verbindung genannt. Als eine Erfahrung wird ausgeſprochen: „Wenn zwei neutrale Auflöſungen mit einander gemiſcht werden und es erfolget eine Zerſetzung, ſo ſind die neu entſtandenen Producte faſt ohne Ausnahme ebenfalls neutrale; ſind aber die Auflöſungen beide oder eine derſelben vor der Miſchung nicht neutral geweſen, ſo ſind es auch die nach der Miſchung entſtandenen Producte eben ſo wenig"; und in einem Zuſatze bemerkt Richter noch: „Wenn alſo die Gewichte oder Maſſen zweier neutraler Verbindungen, die einander neutral zerlegen, A und B ſind, und die Maſſe des einen Elementes in A iſt a, die des einen in B iſt b, ſo ſind die Maſſen der Elemente in A A — a und a, und die in B ſind B — b und b. Die Maſſenverhältniſſe der Elemente in den neutralen Verbindungen vor der Zerſetzung ſind A — a : a und B — b : b; nach der Zerſetzung aber ſind die Maſſen der neu entſtandenen Producte a + B — b und b + A — a, und das Maſſenverhältniß ihrer

Elemente a : B — b und b : A — a. Wenn also das Massenverhältniß in den Verbindungen bekannt ist, so ist solches auch in den neuentstandenen Producten bekannt." — Einer hier gegebenen Erklärung eines Kunstausdrucks, dessen Richter sich später sehr häufig bedient hat, ist endlich noch zu gedenken: die Reihenfolge der Mengen analoger Elemente, welche mit einer constanten Quantität eines andersartigen Elementes neutrale Verbindungen bilden, wird als die Massenreihe der ersteren Elemente in Beziehung auf das letztere bezeichnet.

Dieser Schrift ließ Richter 1793 den II. und den III. Theil seiner Stöchiometrie, als den angewandten Theil der letzteren enthaltend, folgen. Es sei jetzt Pflicht für ihn, sagte er, nach der in dem I. Theile gegebenen Darlegung der allgemeineren Sätze über die Verbindung der Elemente und die dabei sich zeigenden quantitativen Verhältnisse die Anwendung dieser Sätze auf einzelne chemische Gegenstände zu zeigen, damit die reine Stöchiometrie nicht etwa in den Augen der unmathematischen Chemiker verdächtig und als ein Hirngespinst erscheinen möge. — Es werden die Einzelnheiten der Versuche mitgetheilt, aus welchen Richter die Zusammensetzung von Salzen, zunächst salzsaurer und schwefelsaurer Erdsalze, folgert. 1000 Theile wasserfreie Salzsäure vereinigen sich, wie er aus diesen Bestimmungen ableitet, zu neutralen Salzen mit 734 Thonerde, 858 Magnesia, 1107 Kalk, 3099 Baryt. Für diese Massenreihe alkalischer Erden gegenüber der Salzsäure sucht er eine Gesetzmäßigkeit (deren Auffindung er allerdings selbst als eine der schwersten Aufgaben der Stöchiometrie anerkennt), und er glaubt sie als darin bestehend nachweisen zu können, daß die Zahlen jener Reihe Glieder einer arithmetischen, nach den ungeraden Zahlen vorschreitenden Reihe seien: a, a + b, a + 3b, a + 19b, wo a = 734 und b = 124,5. Aehnliches glaubt er auch für die Massenreihe derselben Basen gegenüber der Vitriolsäure zu finden, wenn ihm auch da einzelne Schwierigkeiten vorkommen, bei deren Besprechung wir hier nicht verweilen dürfen; er glaubt eine Gesetzmäßigkeit in den Zahlen dieser Massenreihen nach-

gewieſen zu haben: daß dieſe Zahlen Glieder beſtimmter Reihen ſeien, und für die fehlenden Glieder derſelben hofft er, daß ſpätere Entdeckungen neuer Erden dieſelben wenigſtens theilweiſe geben werden. Aber mit Beſtimmtheit wird ausgeſprochen, daß die verſchiedenen Mengen Baſen, welche mit einer conſtanten Menge (1000 Th.) waſſerfreier Salzſäure neutrale Salze bilden, Dies auch mit einer und derſelben Menge (1394) waſſerfreier Vitriolſäure thun, und aus der bekannten Zuſammenſetzung eines neutralen ſalzſauren Salzes ſich auch die des entſprechenden neutralen ſchwefelſauren Salzes berechnen laſſe; und die Conſtanz des Verhältniſſes zwiſchen denjenigen Mengen der beiden genannten Säuren, welche dieſelbe Menge einer Baſe neutraliſiren, wendet Richter nachher auch dazu an, ſeine Beſtimmungen der Zuſammenſetzung der ſalzſauren und der ſchwefelſauren Alkalien zu controliren. — Auch die Maſſenreihen der Alkalien (des flüchtigen Alkali's als Deſſen, was ſich mit einer Säure zu ſ. g. Ammoniakſalze verbindet, des mineraliſchen und des vegetabiliſchen Alkali's) gegenüber Salzſäure und Schwefelſäure glaubt Richter als regelmäßig vorſchreitende Reihen nachweiſen zu können, und merkwürdiger Weiſe bleibt die Regelmäßigkeit im Weſentlichen fortbeſtehend, als er bemerkt, daß er zuerſt durch ein Verſehen die Zuſammenſetzung des ſalzſauren und des ſchwefelſauren Natrons ganz irrig berechnet hatte. „Die Maſſen der drey alkaliſchen Salze, welche mit einer gleich großen Maſſe Vitriol- oder Salzſäure in Neutralität treten, ſind die drey erſten Glieder zweyer Reihen, davon die, welche der Salzſäure zugehört, in denen unmittelbar auf einander folgenden ungraden Zahlen fortgehet, die andre aber noch überdies ein Product aus einer Größe in die ordentlich auf einander folgenden Zahlen bey ſich führet" — ſo formulirte Richter, was er als Geſetzmäßigkeit für die Zuſammenſetzung der neutralen Alkaliſalze gefunden zu haben glaubte, in einer Weiſe alſo, welche daran zweifeln laſſen könnte, ob er die Conſtanz des Verhältniſſes zwiſchen den zwei Mengen des flüchtigen, dann denen des mineraliſchen und denen des vegetabiliſchen Alkali's eingeſehen

habe, deren eine eine bestimmte Menge Salzsäure, die andere dieselbe Menge Schwefelsäure neutralisirt; aber die Zahlen, welche er (für die Natronsalze als berichtigte) giebt, entsprechen doch dieser Constanz des Verhältnisses (1000 Th. Salzsäure gegenüber seien 889 Th. flüchtiges Alkali, 1699 Natron, 2239 Kali die neutralisirenden Mengen, in einer gleichfalls nach den ungeraden Zahlen vorschreitenden arithmetischen Reihe a, a + 3b, a + 5b abgebend; für 1000 Th. Schwefelsäure seien die entsprechenden Mengen 638, 1218⁴/₉, 1605⁵/₉). — Richter wendet sich dann zu der Ermittelung der Massenreihen der alkalischen Erden und der eigentlichen Alkalien gegenüber der Salpetersäure, und für diese Reihen glaubt er wiederum solche Gesetzmäßigkeiten, wie die vorerwähnten, nachweisen zu können. — Er bespricht schließlich die für die Zusammensetzung der neutralen Salze der Alkalien und Erden von anderen Chemikern angegebenen Resultate, und daß diese, namentlich die von Kirwan gefundenen, mit der Fortdauer der Neutralität bei der gegenseitigen Zersetzung zweier neutraler Salze in Widerspruche stehen; bei der Darlegung, wie diese Resultate unter einander und mit den von ihm ermittelten differiren, stellt Richter die letzteren selbst zusammen, und die da von ihm gegebenen Zahlen mögen hierhergesetzt werden. Nach der von Richter damals (1793) erlangten Kenntniß werden neutralisirt 1000 Th.

Schwefelsäure	Salzsäure	Salpetersäure	
durch 1606	2239	1143	Kali
1218	1699	867	Natron
638	889	453	flücht. Alk.
2224	3099	1581	Baryt
796	1107	565	Kalk
616	858	438	Magnesia
526	734	374	Thonerde.

Schon eine oberflächliche Betrachtung dieser Zahlen — für deren Feststellung Richter wohl auch in mehreren Fällen den Regelmäßigkeiten, an welche er glaubte, Rechnung trug und kleinere Correctionen der direct gefundenen Zahlen als zulässig ansah — zeigt uns, wie unrichtig sie, einzeln genommen, waren,

während doch ein richtiger Gedanke sie verknüpft und in der Proportionalität entsprechender Zahlen der verschiedenen Columnen sich kundgiebt.

In dem Vorstehenden habe ich die wichtigsten der von Richter in seiner Stöchiometrie mitgetheilten Resultate, soweit dieselben auf die quantitative Zusammensetzung neutraler Salze Bezug haben, kurz anzugeben versucht. Es enthält dieses Werk außerdem noch vieles Andere: einen Grundriß der Chemie und eine Einführung in die Algebra; neben der Besprechung der Gewichte, nach welchen sich Säuren und Basen zu neutralen Salzen vereinigen, auch ausführlichste Discussionen über die specifischen Gewichte, welche solchen Körpern in dem reinen Zustande zukommen, und über die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewichte von Lösungen derselben zu dem Gehalt an Gelöstem; eingehendste Erörterungen, daß die s. g. Massenreihen zugleich quantitative Verwandtschaftsreihen seien: innerhalb gewisser Gruppen (der der Erden oder der der Alkalien; aber man dürfe nicht Glieder verschiedener Gruppen unter einander vergleichen) von verschiedenen Basen diejenige die größere Verwandtschaft zu einer Säure besitze, von welcher die größere Menge zu der Neutralisation dieser Säure erforderlich sei, Anwendungen dieses Princips zur Erklärung chemischer Vorgänge und Vermuthungen, was wohl in denjenigen Fällen noch mit ins Spiel komme, welche mit diesem Princip nicht im Einklange stehen. Was nur immer in der Chemie quantitativer Bestimmung sich fähig zeigt, zog Richter in den Kreis seiner stöchiometrischen Betrachtungen; und nachdem er 1793 (in dem dritten Stücke seiner Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie) einen „Entwurf eines Systemes der Phlogologie oder kurzgefaßte Theorie der Phlogurgie" gegeben hatte (unter Phlogologie verstand er die Kenntniß der qualitativen und quantitativen Verhältnisse, auf welchen die Erscheinungen des Brennens und Leuchtens beruhen), veröffentlichte er 1794 den 2. Abschnitt des I. Theiles seiner Stöchiometrie, die reine Thermimetrie und Phlogometrie enthaltend (d. h. die Untersuchung der quanti-

tativen Verhältnisse, nach welchen sich der Wärmestoff mit den Körpern vereinige und auf welchen das Verbrennen der Körper beruhe).

Was Richter in seiner Stöchiometrie den Chemikern bot, fand keine Würdigung. In dem, 1795 veröffentlichten vierten Stücke seiner Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie sagt Richter selbst, der Inhalt jenes Werkes scheine als eine unfruchtbare Speculation betrachtet zu werden. Noch einmal versucht er in dieser Schrift, das chemische Publicum mit der stöchiometrischen Behandlung chemischer Gegenstände bekannt zu machen, und unter diesem Gesichtspunkte legt er dar, was er bezüglich der Verbindungen der Flußsäure gearbeitet habe und was sich aus der Vergleichung dieser Resultate mit den schon früher gefundenen ergebe. Wichtig ist hier vor Allem die, deutlicher als vorher ausgesprochene Erkenntniß, daß die verschiedenen Mengen analoger Substanzen — nach Richter's Ausdrucksweise determinirter Elemente —, welche sich mit einer und derselben Quantität eines andersartigen Körpers — eines determinirenden Elementes — zu neutralen Verbindungen vereinigen, unter sich in dem nämlichen Verhältnisse stehen, welcher auch dieser andersartige Körper sei: „Wenn P die Masse eines determinirenden Elementes, wo die Massen seiner determinirten Elemente a, b, c, d, e u. s. w. sind, Q aber die Masse eines anderen determinirenden Elementes ist, wo die Massen seiner determinirten Elemente α, β, γ, δ, ε u. s. w. sind, doch so, daß jederzeit a und α, b und β, c und γ, d und δ, e und ε einerley Element bezeichnen, und sich die neutralen Massen P + a und Q + β, P + a und Q + γ, P + c und Q + α u. s. w. so durch die doppelte Verwandtschaft zerlegen, daß die daraus entstandenen Produkte wiederum neutral sind, so haben die Massen a, b, c, d, e u. s. w. eben das quantitative Verhältniß unter einander, als die Massen α, β, γ, δ, ε u. s. w." Der Beweis für diesen Satz wird darauf gestützt, daß die Fortdauer der Neutralität nach der wechselseitigen Zersetzung nur bei der angegebenen Constanz der Verhältnisse statthaben könne, und

weiter noch bemerkt, daß dieſe auch noch für mehr als zwei ſolche Reihen gelten müſſe. „Dieſer Lehrſatz", ſagt Richter, „iſt ein wahrer Probirſtein der angeſtellten, ſich auf Neutralitäts-Verhältniſſe beziehenden Verſuche; denn wenn die empiriſch aufgefundenen Verhältniſſe nicht von der Beſchaffenheit ſind, wie ſie das Geſetz der wirklich vorhandenen mit unveränderter Neutralität begleiteten Zerlegung durch die doppelte Verwandtſchaft erfordert, ſo ſind ſie ohne weitere Unterſuchung als unrichtig zu verwerfen, und es iſt alsdann in den angeſtellten Verſuchen ein Irrthum vorgefallen"; letzteres ſei für die von Kirwan angegebenen Zuſammenſetzungsverhältniſſe erkennbar. Aber auch die Anwendbarkeit des angegebenen Satzes, um aus den experimental ermittelten Zuſammenſetzungsverhältniſſen einzelner neutraler Salze die anderer vorausberechnen zu laſſen, iſt von Richter klar eingeſehen; betrachtet er es gleich noch als nützlich, neben der Vorausberechnung der Verhältniſſe auch die directe Beſtimmung derſelben vorzunehmen, ſo hält er doch die letztere keineswegs mehr für nothwendig. Was er vorher ſchon gefunden: „daß die Maſſen ſowohl alkaliſcher Salze als auch alkaliſcher Erden, wenn ſie mit gleich großer Maſſe irgend einer der drey übrigen flüchtigen mineraliſchen Säuren die Neutralität behaupten, immer einerley Verhältniß gegen einander behalten", weiſt er als auch gegenüber der vierten flüchtigen Mineralſäure, der Flußſäure zutreffend nach, ſofern die jetzt von ihm für 1000 Th. Flußſäure gefundenen Neutraliſationsmengen Kalk und Kali faſt genau in demſelben Verhältniſſe ſtehen, wie die früher für 1000 Th. Salzſäure ermittelten Mengen dieſer Baſen; und das Verhältniß der Neutraliſationsmengen Kali, Natron und flüchtiges Alkali, wie er dieſe für Salzſäure gefunden, als auch für Flußſäure gültig betrachtend berechnet er die auf 1000 Th. Flußſäure kommenden Neutraliſationsmengen Natron und flüchtiges Alkali aus der direct ermittelten Neutraliſationsmenge Kali. Daß dieſe Mengen der drei Alkalien eine ebenſolche Reihe bilden, wie ſie früher ſchon (S. 258 f.) von Richter angenommen worden war, iſt ſelbſtverſtändlich; und

auch für die der Flußsäure zukommenden Neutralisationsmengen der Erden findet er das Vorschreiten in der bereits (S. 257) angezeigten arithmetischen Reihe (in welche sich ihm allerdings die Thonerde nicht fügen will) wieder. — Welche Regelmäßigkeiten in den Reihen der Alkalien und der Erden bezüglich der zur Neutralisation einer constanten Quantität einer Säure nöthigen Mengen herrschen, betrachtet Richter als festgestellt, und er wendet sich nun dazu, auch für die zur Neutralisation einer constanten Menge einer Base nöthigen Mengen der vier flüchtigen mineralischen Säuren eine Regelmäßigkeit ausfindig zu machen. In eine arithmetische Reihe lassen sich diese Mengen nicht bringen; Richter versucht es mit einer geometrischen und kommt denn auch zu dem ihn befriedigenden Resultate, die Mengen Flußsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, welche die nämliche Quantität einer Base neutralisiren, seien das erste, dritte, vierte und fünfte Glied der geometrischen Reihe c, c d, $c\,d^3$, $c\,d^5$, $c\,d^7$ . . . (für 1000 Th. Magnesia seien z. B. diese Mengen 696,4, 1160,0, 1630,0, 2290,4; c = 696,4 und d = 1,1854).

In dem, gleichfalls 1795 veröffentlichten fünften Stücke von Richter's Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie findet sich nichts auf Stöchiometrie Bezügliches, dessen hier zu erwähnen wäre; in dem sechsten, 1796 erschienenen aber, welches „die Neutralitäts-Ordnung verbrennlicher Säuren" zum hauptsächlichen Gegenstande hat, sucht er die Regelmäßigkeiten in den Neutralisationsmengen kohlenstoffhaltiger Säuren festzustellen. Es genügt, die Resultate, zu welchen er kommt, kurz anzugeben. Auch für solche Säuren findet er die zur Neutralisation nöthigen Mengen verschiedener Basen in denselben Verhältnissen unter einander stehend, wie sich diese ihm für die vorher besprochenen Mineralsäuren ergeben hatten; für die kohlenstoffhaltigen Säuren (Kohlensäure, das damals als Fettsäure Benannte, Oxalsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Citronsäure, Weinsäure) aber glaubt er nachweisen zu können, ihre Neutralisationsmengen gehören wiederum einer

geometrischen Reihe a, a b, a b^2, a b^3 . . . an, einzelne Glieder derselben abgebend, und für die dazwischen fehlenden Glieder dieser Reihe sei zu erwarten, daß sie durch noch zu untersuchende kohlenstoffhaltige Säuren besetzt werden.

Das auch noch 1796 erschienene siebente Stück jener Mittheilungen enthält nur wenig uns hier in Betracht Kommendes: den Beweis, daß von Bergman angegebene Zusammensetzungsverhältnisse neutraler Salze mit der Fortdauer der Neutralität bei wechselseitiger Zersetzung unvereinbar seien und nicht richtig sein können, und eine vorläufige Notiz über die Neutralisationsmenge des Strontians, wonach diese Erde die Stelle a + 11b in der S. 257 besprochenen (von Richter nachher in den Zahlenwerthen für uns unerheblich abgeänderten) Reihe einnähme. — Eine genauere Untersuchung der Verbindungsverhältnisse des Strontians, welche Richter in dem, 1797 veröffentlichten achten Stücke der genannten Mittheilungen vorlegt, läßt ihn zwar das letztere Resultat als unrichtig erkennen; aber ein Zweifel daran, daß die von ihm angegebene Reihe die für die Neutralisationsmengen der erdigen Basen gültige sei, kommt ihm nicht, sondern seine neuen Bestimmungen lassen ihn einen weiteren Beweis dafür darin sehen, daß der Strontian in dieser Reihe jetzt die Stelle a + 9b einnehme. Auch die Ueberzeugung, daß die Neutralisationsmengen der Alkalien Glieder einer solchen Reihe seien, wie er sie früher (vgl. S. 259) aufgestellt hatte, wankt bei ihm nicht, wenn er gleich jene Mengen, und welche Stelle der Reihe das Natron einnehme, durch neue Versuche erheblich anders findet als früher (für 1000 Th. Schwefelsäure giebt er jetzt als Neutralisationsmengen 672,1 flüchtiges Alkali, 858,6 Natron, 1604,6 Kali, als die Glieder a, a + b, a + 5b jener Reihe abgebend). In dem Aufsuchen von Reihen für die Verbindungsgewichte noch anderer Körper geht nun Richter um so zuversichtlicher vor. Für die Gewichtsmengen Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel, welche sich mit derselben Quantität Sauerstoff zu Wasser, Salpetersäure, Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure ver-

einigen, glaubt er nachweisen zu können, daß sie Stellen in einer Reihe einnehmen, deren Glieder Quotienten seien, wie sie sich bei Division einer Constanten durch Zahlen ergeben, deren Differenzen in der Ordnung der s. g. Triangularzahlen wachsen; oder anders ausgedrückt: die Quantitäten Sauerstoff, welche sich mit einer und derselben Menge jener Elemente zu den genannten Verbindungen vereinigen, seien Glieder einer arithmetischen Reihe, deren Differenzen in der Ordnung der s. g. Triangularzahlen vorschreiten. Solcher Behauptungen ist hier zu erwähnen, aber specieller ist auf sie (die sich übrigens auch auf durchgängig unrichtige Annahmen der Zusammensetzungsverhältnisse stützten) nicht einzugehen. Richter untersucht nun auch die Mengen verschiedener metallischer Substanzen, welche mit derselben Quantität Schwefelsäure Salze bilden, und findet sie wieder in eine Reihe gehörig: eine, deren Differenzen nach der Ordnung der ganzen Zahlen wachsen. Jede Gattung chemischer Elemente, meint er jetzt, habe als für sie charakteristisch eine eigene Ordnung der Verbindungsgewichte, und wer Dies aufmerksam und unparteiisch betrachte, müsse wohl anerkennen, daß hier wichtige Wahrheiten noch tief verborgen liegen, zu deren Kenntniß zweckmäßig angestellte und durch Mathematik geleitete Versuche führen werden. Aber neben solchen nutzlosen Bemühungen, Regelmäßigkeiten in den Verbindungsgewichten verschiedener Körper zu finden, stehen wiederum auch Resultate von größter Einfachheit und Wichtigkeit. Richter erkennt, daß die zur Hervorbringung neutraler Salze auf dieselbe Quantität einer Säure (er zeigt es für die Schwefelsäure) nöthigen Mengen verschiedener Metalle bei der Salzbildung die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen: daß, wie man nachher sagte, in den mit derselben Quantität einer Säure zu neutralen Salzen verbundenen Mengen verschiedener Oxyde gleichviel Sauerstoff enthalten sei; er beweist Dies aus den Erscheinungen der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes und namentlich auch aus der Fortdauer der Neutralität bei wechselseitiger Zersetzung von Metallsalzen. Und an diese Erkenntniß knüpft er bezüglich der un-

gleichen Mengen verschiedener Metalle, die mit derselben Quantität einer Säure sich zu Salzen vereinigen, die Folgerung, daß von einem Metall eine um so größere Menge in eine solche Verbindung eingehe, je weniger Sauerstoff das Metall zu seiner Verkalkung nöthig habe.

Die letztbesprochenen Untersuchungen führen Richter bei seinen Bestrebungen, Gesetzmäßigkeiten für die Verbindungsgewichte der Körper nachzuweisen, über das Gebiet hinaus, welches ihn zuerst und während längerer Zeit beschäftigt hatte. Von der Betrachtung der Zusammensetzungsverhältnisse neutraler Salze ausgehend war er jetzt zu der Betrachtung der Verhältnisse gekommen, nach welchen sich Sauerstoff mit anderen Körpern und namentlich mit Metallen vereinigt. Auch diese Verhältnisse sind nach seiner Auffassung ganz bestimmte; und wenn er sich dahin ausspricht, daß die Menge Sauerstoff, welche mit einem Metall in einem Salze desselben vereinigt sei, keineswegs allgemein die nämliche sein müsse, wie die bei der Verkalkung des Metalles für sich dem letzteren zutretende, so thut er Dies auf Grund der Beachtung von Thatsachen (der Existenz von Superoxyden und Suboxyden), welche diese seine Ansicht — wenn auch nicht für alle von ihm angeführten Fälle — als eine berechtigte erscheinen lassen. — Die weitere Erforschung der Verhältnisse, nach welchen sich die Metalle mit Säuren und mit Sauerstoff vereinigen, ist der hauptsächlichste Gegenstand des 1798 veröffentlichten neunten Stückes von Richter's Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie. Für die schon früher untersuchten Metalle, für andere noch sucht er die Stellen, welche sie in einer solchen Reihe besetzen, wie er sie bereits vorher (vgl. S. 265) angenommen hatte. Ich muß auch hier mich der Anführung von Einzelnheiten enthalten, aber hervorzuheben ist, daß Richter jetzt bereits die mehrfachen Verhältnisse mit Bestimmtheit unterscheidet, nach welchen einige Metalle, wie Eisen und Quecksilber, mit Sauerstoff in Salzen vereinigt sein können. Namentlich für das Quecksilber legt er dar, daß ihm zwei Oxydationsstufen zukommen, welche der Salzbildung fähig

sind, und deren jede eine ganz bestimmte Zusammensetzung habe und mit dieser bei Umsetzung des sie enthaltenden Salzes mit einem anderen neutralen nach doppelter Verwandtschaft in das neu entstehende Quecksilbersalz übergehe; er erörtert, daß die Salze jedes dieser Oxyde nur schwierig rein und mit den ihnen wirklich zukommenden Zusammensetzungsverhältnissen darzustellen seien, aber auch, daß man in Lösungen, welche Quecksilbersalze nach zwischenliegenden Verhältnissen zusammengesetzt enthalten, nur Mischungen jener reinen Salze habe. — Auch das 1800 erschienene zehnte Stück jener Mittheilungen behandelt hauptsächlich die Verbindungsverhältnisse von Metallen; ich bemerke bezüglich seines Inhaltes hier nur, daß Richter jetzt auch für die Verbindungsgewichte der metallischen Säuren (der Wolframsäure, Chromsäure, Arsensäure, Molybdänsäure und arsenigen Säure) gegenüber einer constanten Menge derselben Base zu finden glaubte, sie seien Glieder einer bestimmten — nicht wie bei anderen Säuren einer geometrischen, sondern einer arithmetischen — Reihe.

Sehr wenig Beachtung und noch weniger Anerkennung war bis dahin Richter's Arbeiten zu Theil geworden, der Wichtigkeit der von ihm erlangten Resultate ungeachtet*). Er hatte nachgewiesen, wie man die bei den Analysen einzelner neutraler Salze gefundenen Zusammensetzungsverhältnisse durch Vergleichung derselben controliren und wie man die Zusammensetzung neutraler Salze voraussagen könne, wenn die gewisser anderer vorher bestimmt ist; er hatte die Constanz des Verhältnisses zwischen den Neutralisationsmengen der verschiedenen Säuren oder Basen gegenüber derselben Quantität irgend einer Base oder Säure, er hatte die Constanz des Sauerstoffgehaltes in den

*) Als so wichtig sind Richter's stöchiometrische Arbeiten später betrachtet worden, daß man geradezu — so Schweigger in Dessen Journal für Chemie und Physik, Bd. XI, S. 453 — aussprechen zu können geglaubt hat, unläugbar nehme erst mit ihnen die höhere wissenschaftliche Chemie ihren Anfang.

Mengen verschiedener Metalloxyde, welche mit derselben Quantität einer Säure neutrale Salze bilden, erkannt und, Proust voraneilend, die Ueberzeugung gewonnen, daß die Metalle sich mit Sauerstoff nur nach ganz bestimmten Verhältnissen vereinigen und Dies auch für die Metalle gelte, welche mehrerer Oxydationsstufen fähig sind. Er war bereits 1798 so weit vorgeschritten in der Einsicht, wie die Bekanntschaft mit den Zusammensetzungsverhältnissen ihrerseits der analytischen Chemie Hülfsmittel zu gewähren vermöge, daß er damals die Principien der s. g. indirecten Analyse, wie diese jetzt noch Anwendung findet, darlegen konnte: die Principien der Ermittelung des Verhältnisses, nach welchem zwei Substanzen mit einander gemengt sind, nicht auf Grund wirklicher Scheidung derselben, sondern durch Constatirung der Gewichtsänderungen, welche das Gemenge bei gewissen chemischen Umwandelungen seiner Bestandtheile erfährt, oder durch die Bestimmung des Gewichtes einer Verbindung, welche ein gemeinsamer Bestandtheil der beiden Gemengtheile zu bilden vermag, u. s. w.; und richtig beurtheilte er damals schon nicht nur, in wie zahlreichen Fällen man sich dieses Verfahrens bedienen könne, sondern auch, wann dasselbe zulässig sei und wann es nur unsichere Resultate gebe. — Ohne Einwirkung auf die Chemie, wie diese bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts durch die meisten und die bedeutendsten Chemiker repräsentirt war, blieben jedoch diese Entdeckungen. In jeder der im Vorhergehenden genannten Schriften sprach Richter seine Ueberzeugung aus, daß die von ihm gefundenen stöchiometrischen Resultate begründete seien und für die Chemie den größten Nutzen versprechen; aber diese Schriften selbst wurden nur wenig beachtet. Konnte sich auch Richter 1799 darüber freuen, daß er von dem ersten Stücke seiner Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie eine neue Auflage zu besorgen hatte, so war doch auch für ihn Grund genug vorhanden, sich bedauernd darüber auszusprechen, daß seine späteren und von ihm selbst als wichtiger betrachteten Arbeiten so wenig Verbreitung gefunden hatten. Seine Stöchiometrie, sagte er da,

sei mit dem Versorgungsposten eines Ladenhüters begnadigt worden, obgleich sie einer gesunden und kraftvollen Constitution genieße; und was die späteren Stücke jener Mittheilungen betrifft, hatte er 1798 nicht nur über die kleine Zahl abgesetzter Exemplare zu klagen sondern auch offen davon zu sprechen, daß sein Verleger Bedenken trage, seine Arbeiten ferner noch drucken zu lassen, da die Käufer fehlen.

Die Gründe dafür, daß die Schriften Richter's in Deutschland, wo man doch an der Chemie und den Fortschritten derselben lebhaften Antheil nahm, so wenig beachtet wurden, ergeben sich theilweise aus schon früher Gesagtem; aber auf noch einiges Andere ist hier aufmerksam zu machen. — Was ich S. 260 bezüglich des Inhaltes von Richter's Stöchiometrie hervorgehoben habe: daß die Forschungen, welche auf die Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen näheren Bezug haben, dargelegt wurden untermengt mit solchen, die mit diesem Gegenstande nur mittelbar oder kaum verknüpft sind, gilt auch für die späteren Schriften Richter's. Daß die Feststellung der Verbindungsgewichte analoger Substanzen auch Etwas über die Größen der Verwandtschaft derselben zu einem anderen Körper lehre: die Neutralisationsgewichte verschiedener Säuren z. B. gegenüber derselben Base, oder verschiedener Basen gegenüber derselben Säure, auch die Reihenfolge der Verwandtschaftsgrößen der zu einer Art — oder einer Abtheilung einer Art — gehörigen Körper gegenüber einem andersartigen Körper geben oder doch zu den Verwandtschaftsgrößen in einer dieselben bedingenden Beziehung stehen, — diese Vorstellung zieht sich als eine hartnäckig festgehaltene in mehr oder weniger weitläufigen Erörterungen durch Richter's Mittheilungen bis 1800 hin, zu welcher Zeit er zwar auch noch für solche Fälle, welche dieser Ansicht widersprechen, Erklärung in der Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit von Salzen sucht, aber doch auch für einzelne Gruppen analoger Substanzen es geradezu anerkennt, daß für ihre Glieder die Größen der Verwandtschaft zu demselben andersartigen

Körper in keiner Weiſe als im Verhältniſſe der Verbindungsgewichte der erſteren ſtehend betrachtet werden können. — Das ausführlichere Eingehen auf dieſe und ähnliche Erörterungen, welche zu der Erkenntniß der Zuſammenſetzungsverhältniſſe der chemiſchen Verbindungen an ſich Nichts beitrugen, erſchwerte entſchieden, verſtehen zu laſſen, was Richter in letzterer Beziehung wirklich gefunden hatte, und erſchwert es jetzt noch, ſo daß das Durchgehen der Richter'ſchen Schriften keineswegs in leichterer Weiſe erſehen läßt, wie klar ſich ſchon ihm wichtige Geſetze erſchloſſen hatten, welche jene Verhältniſſe betreffen. Die Beweisführung für dieſe Geſetze tritt zudem in ſeinen Darlegungen faſt zurück gegen die, welche er für Regelmäßigkeiten geben zu können glaubte, die ſeit lange als nicht ſo, wie er meinte, beſtehend erkannt ſind. Daß die verſchiedenen Mengen analoger Subſtanzen, welche ſich mit derſelben Quantität eines andersartigen Körpers vereinigen, auch bei wechſelnder Natur des letzteren unter ſich in conſtanten Verhältniſſen ſtehen, iſt von Richter dargelegt worden; aber als Hauptreſultat ſeiner Forſchungen hebt er doch immer hervor, daß jene Mengen Glieder ganz beſtimmter Reihen ſeien, von deren noch fehlenden Gliedern er glaubte, daß ſie durch ſpäter zu entdeckende Subſtanzen beſetzet werden mögen und Anzeichen für die Exiſtenz ſolcher noch unbekannter Subſtanzen abgeben. Arithmetiſche Regelmäßigkeiten für die Zahlen aufzufinden, welche als Verbindungsgewichte den zu einer und derſelben Gruppe gehörigen Subſtanzen zukommen, — dies Problem, welches noch in neuerer Zeit von verſchiedenen Chemikern behandelt worden iſt, glaubte ſchon Richter löſen zu können: auf ſehr unzuverläſſige Beſtimmungen der da in Betracht kommenden Zahlen hin; wir haben geſehen, wie er an den einmal von ihm aufgeſtellten Reihen feſthielt, auch wenn erneuete Unterſuchungen ihm die für ſie zu Grunde zu legenden Zahlenwerthe und ſelbſt die Stellen, welche in dieſen Reihen durch gewiſſe Subſtanzen eingenommen werden, ganz anders ergaben als früher. Das vorzugsweiſe Verweilen Richter's bei dieſen Reihen, welche künſt-

lich construirt und zum Theil schwer zu verstehen waren, gab auch ein erhebliches Hinderniß dafür ab, daß die von ihm gefundenen wichtigeren Resultate bei den Chemikern Würdigung fanden.

Aber namentlich wurde Dies durch Richter's Stellung zu dem damals in Aufnahme gekommenen antiphlogistischen Systeme veranlaßt. Als in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts dieses System auch in Deutschland zur Anerkennung gelangt war, erschien hier wie in anderen Ländern den Anhängern der neuen Lehre diese als die einzige zulässige Grundlage für ersprießliche Ausbildung der Wissenschaft, und ein rückhaltloses Bekennen zu dieser Lehre wurde von Denen verlangt, welche ihre Arbeiten als auf der Höhe des damaligen Wissens stehend oder gar über dieselbe hinausführend gewürdigt sehen wollten. Was unter Festhalten der Ansichten und in der Sprache der Phlogistontheorie veröffentlicht wurde, hatte mindestens den Schein, daß es hinter den durch Lavoisier zur Geltung gebrachten Fortschritten der Chemie zurückgeblieben sei, gegen sich und wurde darauf hin von Vielen ohne nähere Prüfung zur Seite geschoben. Damals wurde — wie es auch später noch oft genug vorgekommen ist — für die Beurtheilung einer Arbeit nicht etwa nur ihr Inhalt sondern auch die Sprachweise, in welcher der Inhalt dargelegt war, als maßgebend betrachtet; und die Sprachweise, deren sich Richter bei der Mittheilung seiner Entdeckungen während längerer Zeit bediente, ließ ihn als hartnäckig noch in den durch Lavoisier widerlegten Irrlehren des Stahl'schen Systemes befangen erscheinen.

Merkwürdig ist es in der That, daß die Phlogistontheorie, welche doch zunächst zur Erfassung und Erklärung qualitativer Vorgänge aufgestellt war, später gerade noch von Denen festgehalten wurde, welche vor allen Anderen sich zu einer Erkenntniß der Regelmäßigkeiten in der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen erhoben. Daß Cavendish, welchem sich (vgl. S. 248 f.) zuerst die Einsicht in die Constanz der Aequivalentverhältnisse verschiedener Säuren und Basen erschloß,

ein unbeugsamer Anhänger der Phlogistontheorie war, wurde S. 74 f. besprochen. Auch Richter stand ganz und gar auf dem Boden dieser Theorie, als er die Entdeckungen machte, welche seinen Namen in der Geschichte der Chemie unvergeßlich sein lassen. Nicht etwa nur in seiner 1789 veröffentlichten Erstlingsschrift (vgl. S. 253) — in welcher er u. A. zeigen wollte, wie man auf das specifische Gewicht des in Verbindungen enthaltenen Phlogistons schließen könne — bekannte er sich als einen Anhänger der Stahl'schen Lehre. Auf ganz oberflächliche und ungenügende Bekanntschaft mit Lavoisier's Arbeiten hin bestritt er 1791, in dem ersten Stücke seiner Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie, die Ansichten dieses Forschers über die Verbrennung und speciell über die Ursache der Gewichtszunahme des Phosphors bei der Verbrennung zu Phosphorsäure, und auffallend unrichtig waren allerdings für jene Zeit seine Urtheile in Allem, was die Hauptsache betrifft, hatte er gleich Recht in Einzelnem aber Untergeordnetem (so z. B. darin, daß sich das Gewicht der aus einer gewissen Menge Phosphor entstehenden Menge Phosphorsäure nicht aus der Differenz der Gewichte einer wässerigen Lösung derselben und eines gleichen Volumes reinen Wassers ableiten lasse). Auch in seiner Stöchiometrie betrachtete er 1792 die Metalle als aus metallischen Erden oder metallischen Säuren und Phlogiston, den Schwefel als aus Vitriolsäure und Phlogiston bestehend. In dem dritten Stücke der eben genannten Mittheilungen versuchte er 1793 eine Kritik des antiphlogistischen Systemes, in welcher er jetzt zwar die Wirkung des athembaren Theiles der Luft bei Verbrennungs- und Verkalkungserscheinungen bezüglich der da statthabenden Gewichtsänderungen anerkannte, aber auch für die Existenz des Phlogistons — welches er nun als gewichtlos ansah — verlässige Beweise geben zu können glaubte, und an der Ueberzeugung von der Existenz des Phlogistons hielt er bis an das Ende des vorigen Jahrhunderts fest. Für die Darlegung der von ihm entdeckten Regelmäßigkeiten war es allerdings von keinem Belang, ob er die Säuren als unzerlegbare

Körper oder als Sauerstoffverbindungen, ob er dann die Metalloxyde als aus den Metallen durch Zutreten von Sauerstoff oder als durch Zutreten von Sauerstoff unter gleichzeitiger Ausscheidung von gewichtlosem Phlogiston entstehend betrachtete. Aber für seine Zeitgenossen waren solche Ansichten, die dem neuen Systeme widersprachen, Zeugnisse dafür, daß Richter nichts Gescheidtes bringe (sagte doch Dieser selbst 1799, ein strenger Antiphlogistiker bedrohe jeden anders Denkenden mit der Erklärung in die Reichsacht der gesunden Vernunft), und Richter hat in dem Beharren in diesen Ansichten durch seine denselben entsprechende Ausdrucksweise das Verständniß des von ihm Gefundenen Anderen recht erschwert. Peinlich gewissenhaft giebt er stets seiner Ueberzeugung Ausdruck, daß ein reguliniſches Metall aus einem Substrat und Phlogiston, ein Metallkalk aus diesem Substrat und Sauerstoff bestehe, und statt einfach mit seinen Zeitgenossen von der Oxydation eines Metalles zu sprechen, redet er von der Lebensluftstoffung des Substrates eines Metalles unter gleichzeitiger Entbrennstoffung desselben. Während er einerseits Neues und erheblich über die Grenzen des damaligen Wissens Hinausführendes darlegte, hielt er andererseits an Ansichten fest, über welche die Chemie damals bereits hinaus war; als zurückgeblieben in der Wissenschaft mochte er auch Vielen danach erscheinen, wie er noch die, der neuen chemischen Generation keineswegs mehr geläufigen älteren chemischen Zeichen fortwährend gebrauchte. Das Lesen seiner Schriften wurde dadurch erschwert, und auch durch die Anwendung neuer, nicht glücklicher Benennungen (Salpeterschwefel z. B. für Stickstoff, Wasserschwefel für Wasserstoff) für einzelne Substanzen, für welche andere Bezeichnungen bereits ziemlich allgemein angenommene waren.

Alles Dies trug dazu bei, daß Richter's Schriften — gerade so weit sie die Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen betrafen — bei weitaus den Meisten seiner Zeitgenossen unbeachtet blieben und daß ihm, wo das Gegentheil der Fall war, statt Anerkennung der Vor-

wurf der Anmaßung, Richtigeres wissen zu wollen als anerkannte Autoritäten, zu Theil wurde. — Der Vernachlässigung Dessen, was Richter gefunden, in Deutschland entsprach natürlich, daß Kenntniß davon nur sehr langsam und spärlich in das Ausland drang. Unbekannt mit den Resultaten Richter's war Guyton de Morveau, als auch ihm 1797 der Widerspruch zwischen Bergman's und Kirwan's Angaben über die Zusammensetzung von Salzen mit der Thatsache auffiel, daß bei der wechselseitigen Zersetzung dieser Salze die Neutralität fortdauert; in einem Anhange zu der Abhandlung, in welcher er Dies 1798*) veröffentlichte, erkannte Guyton allerdings an, daß ihm in der Benutzung dieser Thatsache zur Controle der für die Zusammensetzung neutraler Salze gefundenen Zahlen Richter zuvorgekommen sei, von Dessen Schriften Etwas (das achte Stück der mehrfach genannten Mittheilungen) nachher zu seiner Kenntniß gelangt sei. Die von Guyton da ausgesprochene Absicht, Richter's stöchiometrische Arbeiten vollständiger und ausführlicher in Frankreich bekannt werden zu lassen, ging indessen nicht in Erfüllung; nur Weniges und nicht das Hauptsächliche von den Resultaten dieser Arbeiten fand zunächst seinen Weg dorthin. — Wie aber selbst Solche, welche sich vorzugsweise mit der Frage über die Zusammensetzung chemischer Verbindungen beschäftigten, sich nur langsam über den Kern der Sache, um die es sich hier handelte, klar wurden, ersieht man daraus, daß Berthollet an dem Ende des vorigen Jahrhunderts in seinen Untersuchungen über die Verwandtschaft (vgl. S. 228) bei der Besprechung der Fortdauer der Neutralität bei Mischung zweier neutraler Salze voraussetzte, es bleibe Alles gelöst; und erst in der ersten Fortsetzung zu diesen Untersuchungen folgerte er unter Bezugnahme darauf, daß Dasselbe im Allgemeinen auch bei Ausscheidung eines neuen Salzes stattfinde: es scheine Dies zu beweisen, daß die Säuren in den mit den verschiedenen alkalischen und erdigen Basen gebildeten neutralen

*) Annales de chimie, T. XXV, p. 292.

Salzen ein constantes quantitatives Verhältniß haben, was freilich mit den gewöhnlichen Angaben über die Zusammensetzung dieser Salze nicht in Uebereinstimmung stehe; und an das von Guyton hierüber und über Richter's Wahrnehmungen Gesagte erinnernd äußerte Berthollet, daß er von dem Werke des Letzteren weiter keine Kenntniß habe.

Selbst in Deutschland sei Richter's Stöchiometrie noch ziemlich unbekannt, bemerkte hierzu G. E. Fischer in seiner 1802 veröffentlichten deutschen Uebersetzung der Berthollet'schen Untersuchungen über die Verwandtschaft, und er glaubte sich den Dank seiner Leser zu verdienen, wenn er ihnen verdeutliche, welche Folgerungen Richter aus der Erfahrung gezogen habe, daß neutrale Salze bei wechselseitiger Zersetzung wieder neutrale Salze entstehen lassen. Das hat Fischer denn auch in einer Weise gethan, welche in der That die Kenntniß eines Theiles des von Richter Gefundenen zuerst allgemeiner verbreitet werden ließ. In vereinfachter Form faßte außerdem Fischer zusammen, was Richter für die Zusammensetzungsverhältnisse der neutralen Salze der Alkalien und Erden bis dahin gefunden hatte: Richter hatte für jede Säure und jede Base, das Gewicht derselben constant (= 1000) setzend, die Neutralisationsgewichte der verschiedenen Basen und Säuren zu besonderen Reihen zusammengestellt, bei klarer Erkenntniß (vgl. S. 261), daß die Neutralisationsgewichte der verschiedenen Säuren oder der verschiedenen Basen immer in demselben Verhältniß unter einander stehen; Fischer hob es hervor, daß diese zahlreichen von Richter gegebenen Tabellen sich in eine einzige zusammenfassen lassen, welche geradezu die Zahlen angiebt, nach deren Verhältniß sich die darin genannten Basen und Säuren zu neutralen Salzen vereinigen, und die von Fischer aus Richter's Resultaten abgeleitete Zusammenstellung der Neutralisationsgewichte*) war

*) Diese erste Aequivalentgewichtstabelle lasse ich hier folgen, wie sie Fischer (S. 232 seiner Uebersetzung von Berthollet's Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft) nach Richter's Angaben berechnet hat:

die erſte ſolcher Tafeln, wie ſie ſpäter unter der Bezeichnung von Aequivalentgewichtstafeln ſo oft gegeben worden ſind. Weniger anerkennend äußerte ſich Fiſcher über Richter's Bemühungen, die Neutraliſationsgewichte der Glieder verſchiedener Gruppen von Baſen oder von Säuren als gewiſſen arithmetiſchen oder geometriſchen Reihen zugehörig nachzuweiſen, und richtig hob er hervor, was die Unſicherheit dieſer Beſtrebungen betrifft. — Richter ſelbſt war indeſſen anderer Anſicht, und er verwahrte ſich in dem 1802 veröffentlichten elften Stücke ſeiner Mittheilungen ausdrücklich dagegen, daß die Aufſtellung jener Reihen etwas Unweſentliches ſei oder auf Willkür beruhe. Aber die Zweckmäßigkeit der von Fiſcher gewählten Form, die Zuſammenſetzungsverhältniſſe einer größeren Anzahl neutraler Salze aus Einer Zuſammenſtellung erſehen zu laſſen, erkannte

---

„Grundlagen:		Säuren:	
Thonerde	525	427	Flußſpathſäure
Talkerde	615	577	Kohlenſäure
Ammonium	672	706	Fettſäure
Kalkerde	793	712	Salzſäure
Natron	859	755	Kleeſäure
Strontianerde	1329	979	Phosphorſäure
Kali	1605	988	Ameiſenſäure
Baryt	2222	1000	Schwefelſäure
		1209	Bernſteinſäure
		1405	Salpeterſäure
		1480	Eſſigſäure
		1583	Citronſäure
		1694	Weinſteinſäure."

Bezüglich der in dieſer Tabelle gegebenen Zahlen und der Vergleichung derſelben mit genaueren Beſtimmungen verweiſe ich auf meine Geſchichte der Chemie, II. Theil, S. 365; darauf, ſpätere Tabellen mitzutheilen, welche dieſe erſte vervollſtändigten und berichtigten, muß ich verzichten. Was uns hier in Betracht kommt, iſt nur die Bedeutung der da ververſchiedenen Subſtanzen beigelegten Gewichte, und in dieſer Beziehung hat ſich Fiſcher klar dahin ausgeſprochen: von jeder der in der einen Columne genannten Baſen reſp. Säuren fordere die ihr beigeſetzte Gewichtsmenge zur Neutraliſation ſo viel von einer der in der anderen Columne genannten Säuren reſp. Baſen, als die da beigeſchriebene Zahl angebe.

auch Richter an, und 1803 theilte er selbst eine Tafel der Neutralisationsgewichte verschiedener Basen und Säuren mit*), welche gegen die von Fischer gegebene sehr beträchtlich erweitert war: namentlich durch die Zuziehung der basischen Metalloxyde und der Metallsäuren (Fischer hatte alle, die Salze schwerer Metalle betreffenden Zahlen unbenutzt gelassen, weil auf solche Salze der Begriff der Neutralität nicht anwendbar zu sein scheine).

Was Fischer über Richter's Resultate dargelegt hatte, nahm Berthollet in seine, 1803 veröffentlichte chemische Statik auf, und durch dieses Werk ist es hauptsächlich in weiteren Kreisen bekannt geworden. Berthollet selbst erkannte es 1806, in der dritten Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft, ausdrücklich an, daß für verschiedene Basen oder für verschiedene Säuren, mit welcher Säure oder Base man sie auch vereinige, das Verhältniß der Neutralisationsmengen ein constantes sei. Aber die immer noch vorzugsweise angeführten Angaben über die Zusammensetzung weitaus der meisten neutralen Salze entsprachen Dem nicht, und eine irgend durchgreifendere Benutzung jenes Satzes für die Controle und Berichtigung dieser Angaben wurde noch nicht versucht. Ein Einfluß der Arbeiten Richter's machte sich noch nicht bemerklich. Berzelius hat später wiederholt es ausgesprochen, wie er 1807 bei dem Bekanntwerden mit Richter's Schriften über den Aufschluß erstaunt gewesen sei, welchen die Betrachtungen dieses Forschers für die Feststellung der Zusammensetzungsverhältnisse der Salze gewähren, und über den Nutzen, welcher daraus der analytischen Chemie erwächst. Der Schatz, welchen Richter's Werke enthielten, war für die Chemie noch nicht gehoben: nicht einmal so weit, als die Kenntniß, welche sich über einen Theil desselben verbreitet hatte, es erwarten lassen könnte. Und vollends war unbeachtet geblieben, was Fischer in seiner Darlegung der von

*) Für dreißig Basen und für achtzehn Säuren, in dem III. Band seiner Ausgabe von Bourguet's chemischem Handwörterbuch in dem Artikel „Neutralität"; vgl. Schweigger's Journal für Chemie und Physik, XV. Bd., S. 497 f.

Richter erlangten Resultate nicht besprochen hatte; wesentlich Dasselbe, was bezüglich des Sauerstoffgehaltes der zu der Neutralisation derselben Menge einer Säure nöthigen Gewichte verschiedener Metalloxyde Richter seit 1797 erkannt hatte (vgl. S. 265), entdeckte Gay-Lussac noch einmal 1808*).

Was durch die Arbeiten, welche wir in dem Vorhergehenden betrachtet haben, an Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen aufgefunden war, bezog sich hauptsächlich auf solche Verbindungen, in welchen nach den Lehren des Lavoisier'schen Systemes als nähere Bestandtheile selbst schon zusammengesetzte Substanzen angenommen wurden: auf Salze, und zwar auf neutrale. Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen einfacherer: unmittelbar aus den Elementen zusammengesetzter Verbindungen wurden 1803 und 1804 festgestellt, in Verknüpfung mit der Erkenntniß des Gesetzes der multiplen Proportionen.

Daß zwei Elemente sich in verschiedenen aber bestimmten Verhältnissen vereinigen können, war, wie wir bereits gesehen haben, etwas schon von Lavoisier nicht Bezweifeltes (vgl. S. 221); Proust hatte gegen Berthollet aufrecht gehalten, daß diese Verhältnisse sprungweise, nicht stetig sich ändernde sind (vgl. S. 234 ff.); Richter hatte schon vorher dieselbe Ueberzeugung ausgesprochen (vgl. S. 266 f.). Die Zusammensetzung solcher Verbindungen, welche die nämlichen Elemente nach verschiedenen Verhältnissen enthalten, war auch schon frühe in der Art ausgedrückt worden, daß man angab, welche Menge des einen Elementes in einer, und welche Menge des nämlichen Elementes in einer anderen Verbindung auf eine und dieselbe Quantität des zweiten Elementes kommen. Lavoisier hatte z. B. in der Abhandlung über Metallfällungen, an welche

*) Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 159.

S. 222 zu erinnern war, den Sauerſtoffgehalt der verſchiedenen Metalloxyde durchweg auf eine conſtante Quantität (100 Th.) Metall bezogen, und auf dieſe Quantität Eiſen auch die verſchiedenen Mengen Sauerſtoff, welche das letztgenannte Metall zu verſchiedenen ſalzbildungsfähigen Oxyden machen; Prouſt hatte für die metalliſchen Oxyde und Schwefelverbindungen, für welche er die Exiſtenz beſtimmter Proportionen nachzuweiſen bemüht war, keineswegs die Zuſammenſetzung der Verbindungen immer nur für eine und dieſelbe Menge der letzteren (die procentiſche Zuſammenſetzung derſelben) berückſichtigt, ſondern ſehr gewöhnlich die verſchiedenen Mengen Sauerſtoff oder Schwefel, welche dieſelbe Quantität (100 Th.) eines Metalles aufnehmen kann, angegeben und damit gerade Das gethan, was nach einer wiederholt ausgeſprochenen Anſicht ihn nothwendig zur Erkenntniß des Geſetzes der multiplen Proportionen hätte führen müſſen aber von ihm verſäumt worden ſei; und bei Richter wurden die verſchiedenen Mengen Sauerſtoff, welche dasſelbe Metall (das Queckſilber z. B.) zu verſchiedenen baſiſchen Oxyden oder (das Arſen z. B.) zu verſchiedenen Säuren werden laſſen, gleichfalls immer auf eine conſtante Quantität des Metalles bezogen. Zwiſchen den verſchiedenen Mengen des einen Elementes, welche ſich mit derſelben Quantität des anderen vereinigen, war jedoch eine einfachere Beziehung nicht erkannt oder eine nicht in Wirklichkeit ſtatthabende angenommen worden. Prouſt's Analyſen waren nicht genau genug, das Geſetz der multiplen Proportionen erſehen zu laſſen, und man würde irren, wollte man etwa aus der von ihm 1800 gebrauchten Bezeichnung: Cuivre dans l'état de semi-oxydation für das Kupferoxydul ſchließen, er habe die Exiſtenz eines Oxydes des Kupfers erkannt, welches auf eine gewiſſe Menge Metall halb ſo viel Sauerſtoff enthalte, als das ſchon länger bekannte ſchwarze Kupferoxyd (auf 100 Th. Kupfer nahm Prouſt in jenem Oxydul 17⅔—18, in dieſem Oxyd 25 Th. Sauerſtoff an). Richter erkannte jenes Geſetz auch nicht: für die verſchiedenen Verbindungen der nämlichen Säure mit derſelben Baſe ſo wenig wie für die verſchiedenen

Oxyde deſſelben Metalles; 1796 meinte er von der Oxalſäure und der Weinſäure, die verſchiedenen Mengen jeder dieſer Säuren, welche mit einer conſtanten Menge einer Baſe einmal ein neutrales, ein andermal ein ſaures Salz bilden können, ſtellen ſich alle in die von ihm für die kohlenſtoffhaltigen Säuren angenommene, und S. 263 f. beſprochene Reihe als Glieder derſelben; 1798 behauptete er für die verſchiedenen Mengen Sauerſtoff, welche ſich mit der nämlichen Quantität Stickſtoff zu den verſchiedenen Oxydationsſtufen des letzteren vereinigen, daß ſie ſich alle in die S. 265 erwähnte arithmetiſche Reihe einfügen, für deren Glieder die Differenzen in der Ordnung der Triangularzahlen wachſen ſollten; und in ähnlicher Weiſe glaubte Richter für andere ihm bekannte Fälle, in welchen ein Element ſich mit Sauerſtoff nach mehreren Verhältniſſen vereinigen kann, daß die verſchiedenen Sauerſtoffmengen, welche hier auf dieſelbe Quantität des nämlichen Elementes kommen, unter ſich durch gewiſſe Regelmäßigkeiten verknüpft ſeien, ohne die wirklich ſtatthabende: daß dieſe Mengen in einfachen Verhältniſſen ſtehen, wahrzunehmen.

Die Erkenntniß dieſer Geſetzmäßigkeit iſt eine empiriſche, aber ſie gab auch die Grundlage ab für die Geltendmachung einer Theorie: der atomiſtiſchen, welche ſeitdem in der Chemie die für die Auffaſſung der Verbindungsverhältniſſe herrſchende geblieben iſt. Und merkwürdig iſt es, daß jene Geſetzmäßigkeit zuerſt geahnt, zuerſt dargelegt worden iſt in Verknüpfung mit der atomiſtiſchen Betrachtungsweiſe der Zuſammenſetzung der Verbindungen: einer Betrachtungsweiſe, welche keineswegs durch jene Erkenntniß zuerſt in die Chemie eingeführt wurde, wohl aber durch ſie beſtimmtere Geſtaltung und beſſere Begründung erhalten hat.

Denn auf die ganze Zeit, welche die von uns hier vorzugsweiſe zu betrachtende vorbereitete, übte einen weitverbreiteten Einfluß aus, was lange vorher griechiſche Philoſophen über das Weſen der Materie gedacht und gelehrt hatten: daß alles Körperliche aus diſtincten kleinen, ſelbſt nicht weiter theilbaren

Theilchen bestehe. Daß die Beschaffenheit der kleinsten Theilchen die Eigenschaften der aus ihnen sich zusammensetzenden Körper bedinge, daß chemische Verbindung auf inniger Aneinanderlagerung ungleichartiger kleinster Theilchen beruhe, war im siebenzehnten und im achtzehnten Jahrhundert bei den hervorragenderen Chemikern anerkannt. Die uns jetzt so geläufigen Ausdrücke: Atom und Molecul finden sich in dieser Zeit neben anderen Bezeichnungen für die kleinsten Theilchen der Körper bereits bei Chemikern gebraucht. Von den Atomen der Körper (von der Kleinheit der der Gase z. B.) sprach z. B. schon van Helmont; Boerhave brauchte da, wo er im Zusammenhange mit der Erörterung der Elemente der Körper darlegte, daß dieselben aus unveränderlichen, keiner weiteren Theilung fähigen Theilchen bestehen, gleichfalls für diese die Bezeichnung Atome, während er als Partikel die kleinsten Theilchen der Körper bezeichnete, auf deren gegenseitige Einwirkung, ohne daß weiter ihre Elementar- oder atomistische Zusammensetzung in Betracht käme, gewisse chemische Vorgänge zurückzuführen seien. Solche Partikel oder Corpuskel als die, die chemischen Anziehungen ausübenden kleinsten Theilchen der Körper hatte bereits Boyle mehrfach besprochen, bei welchem sich auch für zusammengesetztere aber nicht leicht zerlegbare kleinste Theilchen der Ausdruck massulae findet, an den gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts von Richter gebrauchten: Massentheilchen erinnernd; wie ungleich die chemischen Anziehungen zwischen verschiedenen Körpern seien, hatte Boyle aus Annahmen über die ungleiche Größe, Gestalt u. A. der kleinsten Theilchen erklären zu können geglaubt, und weiter noch in hierauf bezüglichen Behauptungen war damals Lemery gegangen. Können wir aber hier bei Einzelnheiten solcher Vermuthungen und bei Angaben, wie andere Forscher sich ausgesprochen haben, nicht verweilen: Das ist hervorzuheben, daß Ansichten über die Constitution der Materie und das Wesen der chemischen Verbindung, welche der atomistischen Theorie entsprechen, schon von dem Ende des siebenzehnten Jahrhunderts an und durch das achtzehnte Jahr-

hundert hindurch bei den Chemikern in Geltung waren: bei den Anhängern der Stahl'schen Lehre wie später bei denen des antiphlogistischen Systemes; als Molecüle findet man von der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts an die kleinsten Theilchen der Körper oft bezeichnet, bei Macquer und bei Lavoisier, bei Berthollet und bei Proust, und wie der Letztere 1804 nahe daran war, mit dem Begriffe der Molecüle der Körper eine Vorstellung von den Gewichten derselben zu verknüpfen, ergiebt sich aus dem S. 236 Berichteten.

Dieser Schritt wurde jedoch in sicherer Weise erst durch Dalton gethan. Vorher war die Benutzung atomistischer Ansichten in der Chemie nicht darüber hinausgegangen, eine Erklärung zu geben von dem Wesen der chemischen Verbindung und der Wirkungsweise der chemischen Verwandtschaft. Es ist immerhin beachtenswerth, daß Kirwan 1783*), ganz noch auf dem Boden der Phlogistontheorie stehend, es aussprechen konnte: chemische Verwandtschaft oder Anziehung sei die Kraft, durch welche die unsichtbaren kleinsten Theilchen verschiedener Körper sich unter einander mischen und mit einander so innig vereinigen, daß sie durch rein mechanische Mittel nicht getrennt werden können. Aber diese Betrachtung beschränkte sich auf das Qualitative der Erscheinungen, und zunächst wurde die Frage, nach welchen Zahlenverhältnissen die kleinsten Theilchen verschiedener Elemente zu chemischen Verbindungen derselben vereinigt seien, wenn überhaupt, nur gelegentlich und ohne einen Ausgangspunkt für weitere Untersuchung des Gegenstandes zu gewähren, berührt.

Diese Bemerkung gilt selbst für Das, was W. Higgins um 1790 in einer Vergleichung der phlogistischen Lehre mit der antiphlogistischen**) über die Constitution einiger chemischer Ver-

*) In einer Abhandlung über die chemische Anziehungskraft der Mineralsäuren; Philosophical Transactions f 1783, p. 35.

**) A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories, with Inductions etc.; zuerst 1789, in zweiter Auflage 1791 veröffentlicht. Das auf die Zusammensetzungsverhältnisse chemischer Ver-

bindungen geäußert hat. In dieser Schrift, in welcher sich Higgins gegen die Beibehaltung der Annahme des Phlogistons erklärte, finden sich allerdings vereinzelte Aussprüche in dem Sinne der Theorie, die später von Dalton zur Geltung gebracht wurde: daß in gewissen Verbindungen die kleinsten Theilchen der Elemente nach einfachen Zahlenverhältnissen enthalten seien; und für einen und den anderen Fall, wo mehrere Verbindungen derselben zwei Elemente bekannt waren, werden hier bereits Zusammensetzungsverhältnisse angenommen, die dem Gesetze der multiplen Proportionen entsprechen. Meistens lehnte, was Higgins über die einfachen Zahlenverhältnisse sagte, nach welchen die kleinsten Theilchen von Elementen zu Verbindungen vereinigt seien, an der unrichtigen Voraussetzung an, daß die Gewichte der Elemente dieser Verbindungen in denselben einfachen Verhältnissen zu einander stehen. So z. B. nahm Higgins an, daß in der schwefligen Säure 1 Gewichtstheil, in der Schwefelsäure 2 Gew.-Th. Sauerstoff auf 1 Gew.-Th. Schwefel enthalten seien, und unter Beilegung desselben Gewichtes an die kleinsten Theilchen des Sauerstoffs und des Schwefels folgerte er, in der schwefligen Säure sei 1, in der Schwefelsäure seien 2 kleinste Theilchen Sauerstoff mit je 1 kleinsten Theilchen Schwefel vereinigt. So auch nahm er für das Stickoxyd an, es enthalte 2 Gew.-Th. Sauerstoff auf 1 Gew.-Th. Stickstoff, und sprach er die Ansicht aus, in dem Stickoxydgas seien je 2 kleinste Theilchen Sauerstoff mit 1 kleinsten Theilchen Stickstoff vereinigt und von einer gemeinsamen Wärmesphäre umgeben; in der Salpetersäure nahm er 5 Gew.-Th. Sauerstoff auf 1 Gew.-Th. Stickstoff an, und er glaubte, in dieser Verbindung sei 1 kleinstes Theilchen Stickstoff mit 5 kleinsten Theilchen Sauerstoff als dem Maximum, welches es von diesem

---

bindungen Bezügliche, was hier in Betracht kommt, findet sich zusammengestellt in R. A. Smith's Memoir of J. Dalton and History of the Atomic Theory up to his time, London 1856, p. 175 ss.; Einiges auch in W. C. Henry's Memoirs of the Life and Scientific Researches of J. Dalton, London 1854, p. 75 ss.

Element aufnehmen könne, vereinigt; im Stickoxydul sei auf 1 kleinstes Theilchen Stickstoff 1 kleinstes Theilchen Sauerstoff enthalten, und in Oxydationsstufen des ersteren Elementes, welche zwischen dem Stickoxyd und der Salpetersäure intermediäre seien, kommen auf 1 kleinstes Theilchen Stickstoff 3 und 4 kleinste Theilchen Sauerstoff. Aber man kann doch nicht sagen, Higgins habe allgemein die Gewichte der kleinsten Theilchen der verschiedenen Körper, welche er als unzerlegbare ansah, als gleich schwer vorausgesetzt; für das Wasser, für welches außer Zweifel gesetzt war, daß es sehr ungleiche Mengen seiner beiden Bestandtheile enthält, suchte er zu zeigen, man habe seine kleinsten Theilchen als aus je 1 kleinsten Theilchen Sauerstoff und 1 kleinsten Theilchen Wasserstoff bestehend zu betrachten. Wenn indessen auch solche Behauptungen der späteren atomistischen Theorie entsprechen und theilweise selbst mit nachher für richtig Gehaltenem in Einzelnheiten übereinstimmen, so wurden sie von Higgins doch nur beiläufig und zerstreut für einzelne Verbindungen vorgebracht, und eine allgemeinere Lehre, auf was die Zusammensetzungsverhältnisse der chemischen Verbindungen beruhen und welche Regelmäßigkeiten für die ersteren statthaben, ist durch ihn keineswegs aufgestellt worden; wie denn auch kein Chemiker aus Higgins' Schrift innerhalb der Zeit, welche zwischen der Veröffentlichung der ersteren und dem Bekanntwerden von Dalton's Theorie liegt, eine solche Lehre entnommen hat. Erst nachdem Dalton's hierauf bezügliche Ansichten bekannt geworden waren und Zustimmung gefunden hatten, kamen jene Behauptungen zu Beachtung und wurde wieder an sie erinnert; und Higgins selbst hat dann beansprucht, dieselben Ansichten schon früher entwickelt zu haben*). Wie nahe er aber auch der Gewinnung von Vorstellungen gekommen war, welche später zu so wichtigen für die Chemie

*) Higgins' Ausdrucksweise war oft so unbestimmt, daß man die Angaben, welche er über die Zusammensetzung von Verbindungen gasförmiger Körper nach Gewicht gemacht hat, auch wohl in dem Sinne gedeutet hat, sie beziehen sich auf die Zusammensetzung nach Volum und er

wurden: zur Reife waren diese Vorstellungen zur Zeit der Veröffentlichung seiner Schrift in ihm nicht gekommen, und er selbst hatte damals die Wichtigkeit derselben wohl eben so wenig ersehen, als er die Aufmerksamkeit der Chemiker gerade auf diesen Gegenstand zu lenken suchte.

J. Dalton (1766—1844) hat zuerst die atomistische Theorie in dem Sinne erfaßt, wie sie seitdem in der Chemie in Geltung geblieben ist: daß die eigentlichen chemischen Verbindungen allgemein resultiren aus der Vereinigung der Atome ihrer Bestandtheile nach einfachen Zahlenverhältnissen, und daß diese Verhältnisse und die relativen Gewichte der Atome durch chemische Untersuchungen und Betrachtungen zu ermitteln seien. Er hat nicht, wie Dies so oft ausgesprochen worden ist, die atomistische Theorie in die Chemie zuerst eingeführt, auch nicht sie in dieser Wissenschaft wiederbelebt, sondern was er von ihr bereits vorfand hat er, und er zuerst mit dauerndem Erfolge, in der Richtung der quantitativen Forschungsweise weiter ausgebildet, der atomistischen Betrachtung mit dem Nachweise, daß sie in solcher Weise auf chemische Thatsachen anwendbar sei, allerdings eine neue und mächtige Stütze gewährend und ihr für die Chemie eine Wichtigkeit verleihend, von welcher man vorher kaum eine Ahnung gehabt hatte. Wie Dalton selbst es anerkannt hat, daß die atomistische Ansicht über die Constitution der Körper schon vor seiner Beschäftigung mit diesem

---

sei auch Gay-Lussac in der Aufstellung des Gesetzes, die Gase vereinigen sich nach einfachen Volumverhältnissen, zuvorgekommen. Für die Verbindungen des Schwefels nicht nur sondern auch des Stickstoffs, deren oben erwähnt wurde, lassen es jedoch seine Angaben kaum zweifelhaft, daß sie auf Gewichtsverhältnisse gehen. Damit, daß er — wie gleichfalls behauptet worden — schon die Ansicht gehabt habe, in demselben Volume der verschiedenen Gase sei dieselbe Anzahl kleinster Theilchen enthalten, steht Das im entschiedensten Widerspruch, was er über die Zusammensetzung des Wassers geäußert hat.

Gegenstande bei den Naturforschern die herrschende gewesen ist, ergiebt sich aus seiner ersten ausführlicheren Darlegung Dessen, was er als ein neues System der chemischen Wissenschaft bezeichnen konnte. Bei der Besprechung der Constitution der Körper sagte er da*), es gebe drei Aggregatzustände der letzteren, und die darüber gemachten Wahrnehmungen haben stillschweigend zu der Schlußfolgerung geführt, welche allgemein angenommen zu sein scheine: daß nämlich alle Körper von merklicher Größe, seien sie flüssige oder feste, aus einer großen Zahl äußerst kleiner Theilchen oder Atome von Materie bestehen, welche durch eine, je nach den Umständen mehr oder weniger stark wirkende Attractionskraft zusammengehalten seien und für welche zu schließen sei, daß die in jedem homogenen Körper enthaltenen kleinsten Theilchen sämmtlich bezüglich des Gewichtes, der Gestalt u. s. w. gleichartig seien; der Attractionskraft der kleinsten Theilchen stehe eine auf die Entfernung derselben von einander hinwirkende Repulsionskraft entgegen, und diese werde jetzt allgemein, und seiner Ansicht nach richtig, als durch die Wärme ausgeübt betrachtet: eine Atmosphäre des feinen Wärmestoffes umgebe stets die Atome aller Körper und verhindere sie daran, in unmittelbare Berührung zu kommen. Und in derselben frühen Darlegung seines Systemes hat er ausgesprochen, was er selbst als von ihm zuerst angestrebt und geleistet betrachtete**): Bei allen chemischen Untersuchungen sei es mit Recht als ein wichtiger Gegenstand angesehen worden, für Verbindungen das Zusammensetzungsverhältniß zu ermitteln, aber leider habe auch damit die Forschung ihren Abschluß gefunden, während doch aus den Zusammensetzungsverhältnissen der Verbindungen Folgerungen bezüglich der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen oder Atome der Körper hätten gezogen werden können, woraus sich wiederum

*) A New System of Chemical Philosophy, Part I (London 1808), p. 141.

**) Daselbst, p. 212.

darauf schließen lasse, in welcher Anzahl und mit welchem Gewichte die in anderen Verbindungen enthaltenen Atome diese zusammensetzen, so, daß weitere Untersuchungen unterstützt und geleitet und ihre Resultate berichtigt werden; eine Hauptaufgabe des von ihm jetzt vorgelegten Werkes sei der Nachweis, wie wichtig und vortheilhaft es sei, die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Körper festzustellen, die Zahl der einfachen elementaren Theilchen, welche ein zusammengesetztes Theilchen ausmachen, und die Zahl der weniger zusammengesetzten Theilchen, welche bei der Bildung eines complicirter zusammengesetzten in dieses eingehen.

An die Lösung dieser Aufgabe, welche seitdem die Chemiker unablässig beschäftigt hat und bezüglich deren so verschiedenartige Ansichten aufgestellt worden sind, trat Dalton mit einer Zuversichtlichkeit heran, welche uns staunen macht. Dazu befähigte ihn sein ganz eigenthümlicher wissenschaftlicher Charakter: was dieser an starken Seiten zeigte und was man an demselben als Schwächen bezeichnen könnte. Wie Dalton frühe darauf angewiesen gewesen war, im Leben sich selbst seinen Weg zu machen, schlug er auch in der Wissenschaft bald selbstständig eigene Bahnen ein. Er war Autodidakt, und umfassende Kenntniß des von Anderen bereits Geleisteten kam ihm weniger zu, als festes Vertrauen auf das von ihm selbst Gefundene; auf eigenen Füßen stand er, was die Ausführung der Versuche betraf, welche ihm zu Ausgangspunkten für seine theoretischen Folgerungen dienten, wie bezüglich der Erfassung der letzteren. Auf dem Gebiete der Experimental-Chemie hat er viel gearbeitet, und er war bestrebt, sich hauptsächlich auf eigene Erkenntniß des Thatsächlichen zu stützen*). Was er an theoretischen An-

*) Sagte Dalton doch selbst in der Vorrede zu der, 1810 veröffentlichten zweiten Abtheilung des ersten Bandes seines neuen Systemes des chemischen Wissens, er sei so oft durch Vertrauen auf die von Anderen gefundenen Resultate irre geleitet worden, daß er sich entschlossen habe, so wenig als möglich zu schreiben was er nicht auf Grund eigener Versuche als festgestellt betrachten könne.

ſichten darlegte, gewann unzweifelhaft an Gewicht dadurch, daß die zu deutenden Thatſachen ihm nicht lediglich als durch Andere gefundene und beobachtete ſondern durch ſelbſtſtändige praktiſche Arbeiten bekannt, durch ihn beſtätigt oder berichtigt, durch ihn theilweiſe erſt entdeckt waren; wie denn ja faſt ſtets das Geltendmachen wichtiger neuer theoretiſcher Lehren in der Chemie durch das gleichzeitige Bekanntwerden neu entdeckter Thatſachen bedingt iſt und Speculationen, welche nicht mit der Mittheilung ſolcher Thatſachen verknüpft ſind, wenig Berückſichtigung finden und ohne Einfluß bleiben. Sein Scharfſinn ließ ihn bei der Anſtellung ſeiner Verſuche, für welche er während der fruchtbringendſten Zeit ſeines Lebens nur über beſchränkte Hülfsmittel verfügte, oft mehr die Vereinfachung der Apparate und des Verfahrens als die Erzielung möglichſt ſcharfer Reſultate ins Auge faſſen, und die Genauigkeit ſeiner quantitativen Beſtimmungen ſteht der, zu welcher Zeitgenoſſen von ihm bereits kamen, im Allgemeinen beträchtlich nach. Aber er war auch nicht allzu ängſtlich in der Beurtheilung, innerhalb welcher Grenzen empiriſche Ermittelungen mit den Folgerungen aus theoretiſchen Anſichten — wenn dieſe von ihm ſelbſt aufgeſtellte waren — übereinſtimmen müſſen, um die letzteren als wirklich beſtehende nachzuweiſen. Präciſer als Dalton's Verſuche waren ſeine Schlußfolgerungen, und die letzteren ſind es, welche ſeinen Namen zu einem in der Geſchichte unſerer Wiſſenſchaft ſo hoch ſtehenden gemacht haben. Oft iſt bei ihm zu bewundern, wie kühn und raſch, wie direct und klar er da, wo ihm eine Anzahl einzelner experimentaler Beſtimmungen vorlag, Gemeinſames oder als Regelmäßigkeit ſich Zeigendes erſah und ausſprach, und wie er verwickeltere Fragen auf einfachere zurückzuführen wußte; wie er zuverſichtlich vorſchritt in der Beachtung Deſſen, was ihm eine Geſetzmäßigkeit anzuzeigen und ihr zu entſprechen ſchien, und wie er ſich durch Seitenblicke auf Anderes, was ihn von der eingeſchlagenen Bahn hätte ablenken können, nicht beirren ließ. An den von ihm gefundenen allgemeineren Reſultaten hielt er mit einer Zähigkeit feſt, welche ihn

das Vertrauen auf die Gültigkeit der ersteren auch da nicht verlieren ließ, wo die vorliegenden Beobachtungen seinen theoretischen Ansichten nicht entsprachen sondern eher entgegenstanden. Haben gleich die Ergebnisse späterer Untersuchungen oft das Wesentliche des von ihm Behaupteten bestätigt, so schloß dies Beharren bei Dem, was er einmal erfaßt und ausgesprochen hatte, doch andererseits auch ein, daß er wirklichen Berichtigungen und Erweiterungen der von ihm aufgestellten Sätze unzugänglich blieb und bald mit dem Vordringen der Wissenschaft nicht mehr Schritt hielt. Was naturgemäß den meisten Chemikern zu Theil geworden ist, welche durch Geltendmachung neuer und wichtiger theoretischer Ansichten der Wissenschaft einen mächtigen Anstoß gegeben haben und dann noch während längerer Zeit in ihr thätig geblieben sind: nachher die von ihnen zuerst geleitete Bewegung nicht mehr selbst weiter zu führen sondern gegen die Leistungen Anderer zurückzubleiben, welche mit frischen Kräften das von den Ersteren Erreichte wiederum weiter zu bringen befähigt sind, — es trat für Dalton schon frühe ein; das erste Decennium dieses Jahrhunderts umschließt die Arbeiten dieses Forschers, welche einen so großen und dauernden Einfluß auf die Gestaltung der Chemie ausgeübt haben, daß sogar die Behauptung ausgesprochen worden ist*), die Chemie sei vor dieser Zeit und diesen Arbeiten gar nicht dazu berechtigt gewesen, eine Wissenschaft genannt zu werden.

Ueber diese Arbeiten Dalton's habe ich hier zu berichten, aber nicht über alle von ihm ausgeführten chemischen Untersuchungen und auch nicht über diejenigen, welche der Physik und namentlich der Wärmelehre angehören und für die Geschichte dieses Zweiges des Wissens theilweise von so großer Bedeutung sind**). In welcher Weise und über welche Zwischenstufen der

*) Von R. A. Smith a. S. 283 a. O., p. 1 u. 241.

**) Vollständigeres, als ich hier über die Arbeiten Dalton's bringen darf, findet sich in den S. 283 angeführten Schriften von W. C. Henry und R. A. Smith.

Erkenntniß Dalton sich zu der quantitativen Betrachtung der atomistischen Constitution der Körper erhob, läßt sich aus den von ihm selbst veröffentlichten Mittheilungen nicht klar ersehen; was er an Grundlagen und Ausgangspunkten hierfür durch die Wahrnehmung empirisch feststellbarer Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen erworben hatte, findet sich in diesen Mittheilungen nicht etwa gesondert von den theoretischen Schlußfolgerungen angegeben, sondern in der Form von Beispielen für die Richtigkeit der von ihm aufgestellten theoretischen Ansichten und von Consequenzen aus denselben. Auch die Zeugnisse Anderer, welche nach ihren Beziehungen zu ihm als wohlunterrichtet betrachtet werden könnten, geben uns nicht übereinstimmende Auskunft darüber, welche Thatsachen ihn zu der Erfassung seiner atomistischen Theorie zunächst veranlaßt haben. Aber Alles zusammengenommen läßt wohl keinen Zweifel daran, daß Dalton, schon vorher der atomistischen Betrachtungsweise zustimmend, in den Jahren 1803 und 1804 wesentlich durch die Erkenntniß des Gesetzes der multiplen Proportionen dazu angeregt die erste Idee dieser Theorie gewonnen und die letztere dann rasch in ihren Grundzügen ausgebildet hat.

Dalton's erste selbstständige Untersuchungen*), 1793 veröffentlicht, betrafen meteorologische Gegenstände, namentlich auch den Dampfgehalt der Atmosphäre und die Frage, in welchem Zustande der Wasserdampf sich in der Luft befinde. Wenn Dalton selbst später ausgesprochen hat**), daß in diesen Untersuchungen für ihn der Keim später entwickelter und als wichtig anerkannter Ansichten enthalten gewesen sei, so bezieht sich Dies wohl darauf, daß er hier den Wasserdampf als Gas mit den anderen gasförmigen Bestandtheilen der Luft gemengt, nicht chemisch mit ihnen vereinigt (in der Luft gelöst) betrachtete und daß er eine Vorstellung über das Gemengtsein der in der

*) Meteorological Observations and Essays; Manchester 1793.

**) Als er die vorstehend genannte Schrift 1834 fast ungeändert wieder herausgab.

Luft enthaltenen Gase an die Annahme, jedes derselben bestehe aus besonderen kleinsten Theilchen, anknüpfte. Bestimmter gestaltete sich ihm diese Ansicht in den Untersuchungen über die Constitution gemischter Gase, welche er zusammen mit anderen (darunter auch der Erkenntniß der gleichen Ausdehnung aller elastischen Flüssigkeiten durch die Wärme) 1801 der literarischen und naturforschenden Gesellschaft zu Manchester vorlegte, in deren Schriften sie dann veröffentlicht wurden*). Doch findet sich hier noch Nichts, was die Erfassung und Verfolgung des Gedankens beträfe, die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen verschiedener Körper seien ermittelbar. Auch nicht in der, der genannten Gesellschaft 1802 vorgelegten**) Arbeit über das Verhältniß, nach welchem verschiedene Gase die Atmosphäre zusammensetzen, wenn auch darin die Verbindbarkeit zweier Körper nach festen und multiplen Proportionen besprochen wird; Dalton sagt hier im Anschlusse daran, daß nach seinen Versuchen bei dem Zusammenbringen von atmosphärischer Luft mit Stickoxyd über Wasser sich der in 100 Vol. Luft enthaltene Sauerstoff je nach Verschiedenheit der Anstellung des Versuches mit 36 oder mit 72 Vol. Stickoxyd unter Rücklassung von reinem Stickgas vereinige: es gehe hieraus hervor, daß die Elemente des Sauerstoffs sich mit einer gewissen Menge Stickoxyd oder mit der zweifachen Menge, aber nicht mit einer dazwischen liegenden vereinigen können, im ersteren Falle zu Salpetersäure und in dem letzteren zu salpetriger Säure, welche beide Verbindungen aber auch, und zwar in wechselnden Verhältnissen, gleichzeitig entstehen können.

Weiter ging Dalton auch hier noch nicht. Das folgende Jahr, 1803, ist von ihm selbst später***) als dasjenige bezeichnet

*) Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, Vol. V, p. 535; vgl. bei Smith a. S. 283 a. O., p. 36.

**) Sie wurde in den Memoiren derselben, new series, Vol. I, p. 244 veröffentlicht; vgl. bei Smith a. S. 283 a. O., p. 43.

***) 1808 in der Vorrede zu der ersten Abtheilung seines neuen Systemes des chemischen Wissens.

worden, in welchem er allmälig zu den, die Wärme und die chemiſchen Verbindungen betreffenden hauptſächlichſten Geſetzen gelangt ſei, welche er darzulegen und zu erläutern habe. In einer Abhandlung über die Abſorption von Gaſen durch Waſſer und andere Flüſſigkeiten, welche als vor der oben genannten Geſellſchaft zu Mancheſter im October 1803 geleſen zwei Jahre ſpäter veröffentlicht wurde*), finden ſich die erſten Früchte dieſer ſeiner Forſchung. Die ungleiche Abſorbirbarkeit verſchiedener Gaſe durch Waſſer betrachtete Dalton hier als davon abhängig, wie die kleinſten Theilchen der verſchiedenen Gaſe ungleich ſchwer und aus ungleichen Anzahlen elementarer Atome zuſammengeſetzt ſeien. Die Unterſuchung, welche relative Gewichte den kleinſten Theilchen der Körper zukommen, ſei ſeines Wiſſens etwas ganz Neues; er habe ſich mit ihr in der letzten Zeit mit bemerkenswerthem Erfolge beſchäftigt, und wenn er auch auf das Princip ſeiner Forſchung in dieſer Abhandlung nicht eingehen könne, wolle er doch die Reſultate, ſoweit ſie durch ſeine Verſuche feſtgeſtellt zu ſein ſcheinen, mittheilen. Dies that Dalton in einer „Tabelle der relativen Gewichte der kleinſten Theilchen gasförmiger und anderer Körper“**), welche

*) In den Memoiren der genannten Geſellſchaft, new series, Vol. I, p. 271; vgl. bei Henry a. S. 283 a. O., p. 56 und bei Smith a. S. 283 a. O., p. 45.

**) Dieſe erſte Atomgewichtstabelle gab die folgenden Zahlen als die relativen Gewichte der kleinſten Theilchen der da genannten Körper ausdrückend:

Waſſerſtoff . . .	1	Stickoxydul . .	13,7
Stickſtoff . . .	4,2	Schwefel . . .	14,4
Kohlenſtoff . . .	4,3	Salpeterſäure .	15,2
Ammoniak . . .	5,2	Schwefelwaſſerſtoff	15,4
Sauerſtoff . . .	5,5	Kohlenſäure . .	15,3
Waſſer	6,5	Alkohol . . .	15,1
Phosphor . . .	7,2	Schweflige Säure	19,9
Phosphorwaſſerſtoff	8,2	Schwefelſäure . .	25,4
Stickoxyd . . .	9,3	Sumpfgas . . .	6,3
Aether	9,6	Oelbildendes Gas	5,3
Kohlenoxyd . . .	9,8		

Tabelle, wenn auch für einzelne der in ihr genannten Substanzen seine damaligen Ansichten über die atomistische Constitution derselben nicht unmittelbar ergebend, Das doch mit Bestimmtheit ersehen läßt, wie er den Atomen der Elemente bestimmte, unter sich verschiedene Gewichte beilegte, mit welchen ausgestattet sie sich nach einfachen Zahlenverhältnissen zu Verbindungen vereinigen, für deren Atome die relativen Gewichte durch die Summen der Gewichte der in sie eingetretenen elementaren Atome gegeben sind; ersichtlich ist aus dieser Tabelle ferner, daß Dalton für die verschiedenen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder mit Sauerstoff die Mengen eines der letzteren Elemente, welche mit derselben Quantität Kohlenstoff sich vereinigen, als in einfachen Verhältnissen unter einander stehend betrachtete, und die Bekanntschaft mit dem Gesetze der multiplen Proportionen geht auch aus dem bezüglich der Sauerstoffverbindungen des Schwefels nnd wohl auch des Stickstoffs*) Angegebenen hervor; wobei wir stets festzuhalten haben, daß das in dieser Tabelle Enthaltene uns nur als Beispiele für Dalton's allgemeine Ansichten abgebend und nicht danach, in wiefern richtige Ermittelungen erlangt waren, in Betracht kommt.

Ob diese Tabelle, und was als Einleitung zu ihr gesagt war, wirklich aus dem Jahre 1803 stamme oder nicht etwa der eben besprochenen Abhandlnng in der Zwischenzeit bis zu ihrer Veröffentlichung (1805) nachträglich zugefügt worden sei, ist allerdings als ungewiß betrachtet worden. Es kommt jedoch wenig darauf an, schon sofern in dieser Zwischenzeit kein Anderer über denselben Gegenstand Ansichten ausgesprochen hat, welche auf die Dalton's Einfluß hätten ausüben können.

*) Nach den für Stickstoff und für Sauerstoff angenommenen Atomgewichten müßte allerdings das des Stickoxyds zu 9,7 und nicht zu 9,3, das des Stickoxyduls zu 13,9 und nicht zu 13,7 angegeben sein. Die für diese Verbindungen in der Tabelle stehenden Zahlen sind vielleicht unberichtigt gebliebene Ergebnisse vorher von Dalton versuchter Annahmen für die Atomgewichte jener Elemente.

Dieſer hat nachher*) ſelbſt das Jahr 1803 als die Zeit der Aufſtellung der in der Abhandlung über die Abſorption der Gaſe gegebenen Atomgewichtstabelle genannt. Aber nach einer Angabe Thomſon's**) hätte Dalton im Auguſt 1804 dem Erſteren ſeine atomiſtiſche Theorie dargelegt und dabei mitgetheilt, daß er bei der Unterſuchung der Zuſammenſetzung des ölbildenden Gaſes und des Sumpfgaſes zu dieſer Theorie gekommen ſei: die Wahrnehmung, daß die in den beiden Gaſen auf dieſelbe Menge Kohlenſtoff kommenden Mengen Waſſerſtoff in dem einfachen Verhältniſſe von 1 zu 2 ſtehen, habe ihn zu der Betrachtungsweiſe geführt, die kleinſten Theilchen jener Verbindungen ſeien aus denen ihrer Elemente durch das Zuſammentreten derſelben im Verhältniſſe von 1 zu 1 und von 1 zu 2 gebildet; und Dalton ſelbſt hat ſpäter***) geäußert, erſt die Einführung und Anwendung der atomiſtiſchen Theorie habe zu einer richtigen Vorſtellung über die Conſtitution des Sumpfgaſes kommen laſſen, welches er 1804 unterſucht habe. Andererſeits hat Thomſon auch angegeben †), für Dalton ſei die Bekanntſchaft mit der Zuſammenſetzung von Sauerſtoffverbindungen des Stickſtoffs die Grundlage ſeiner Theorie geworden. Die von Dalton an Thomſon 1804 mitgetheilten Atomgewichte mehrerer Elemente ††) ſind indeſſen von den in der obenbeſprochenen Tabelle enthaltenen ziemlich abweichend und zwar den von Dalton ſelbſt ſpäter veröffentlichten näher kommend, ſo daß auch hiernach jene Tabelle als bereits früher entworfen, und was ſie ausſagt als doch wohl 1803 erfaßt anzuſehen iſt. — Daß dieſe Reſultate von Dalton ſelbſtſtändig gewonnen worden waren,

*) 1820, in Thomſon's Annals of Philosophy, T. XV, p. 133. Vgl. auch S. 291 f.

**) History of Chemistry, Vol. II (London 1831), p. 289.

***) In der, 18 0 veröffentlichten zweiten Abtheilung ſeines neuen Syſtemes, p. 441.

†) Vgl bei Henry a. S. 283 a. O., p. 80.

††) Für Waſſerſtoff 1, für Sauerſtoff 6,5, für Kohlenſtoff und für Stickſtoff 5.

ist mir nicht zweifelhaft und wird es mir auch nicht dadurch, daß Dalton lange nachher einmal geäußert haben soll, den Anstoß zu seinen auf die atomistische Theorie bezüglichen Betrachtungen habe er durch die Bekanntschaft mit den von Richter bezüglich der Zusammensetzung der neutralen Salze erlangten Ergebnissen erhalten*). Dalton's Forschungen, soweit wir dieselben bisher verfolgt haben, hatten eine ganz andere Classe von Verbindungen zum Gegenstand, als die, mit welcher sich Richter beschäftigt hatte: gasförmige oder doch verdampfbare Verbindungen, wie denn Dalton's atomistische Ansichten wesentlich auf Vorstellungen über die Constitution elastisch-flüssiger Körper beruhten; ich wüßte nicht, was von Richter's Untersuchungen und dem durch ihn erlangten Resultate, daß die Neutralisationsmengen der verschiedenen Basen und die der verschiedenen Säuren in constanten Verhältnissen stehen, einen Einfluß auf Das hätte ausüben können, was Dalton 1804 an Thomson mitgetheilt und 1805 veröffentlicht hat und was die Erkenntniß einschloß, daß die Elemente sich zu ganz verschiedenartigen Verbindungen im Verhältnisse gewisser Gewichte oder einfacher Multipla dieser Gewichte vereinigen. Einen Einfluß der Resultate Richter's mußte aber allerdings Dalton später empfinden, als er auch die Zusammensetzung der Salze mit in das Bereich seiner Betrachtungen zog; denn ganz vorbereitet war er, die Wichtigkeit jener Resultate für seine Betrachtungsweise, und wie sie der Deutung im Sinne der atomistischen Theorie fähig waren, alsbald zu erfassen; diesen Einfluß, und daß er die aus Richter's Bestimmungen abgeleiteten Neutralisationsgewichte nach dem Bekanntwerden mit ihnen**) sofort als das Verhältniß der Atomgewichte der Basen und Säuren ergebend aufgefaßt habe, wird er anerkannt haben. Eher könnte

*) Vgl. bei Henry a. S. 283 a. O., p. 63 u. 84 und bei Smith a. S. 283 a. O., p. 214

**) Wie es scheint mit Dem, was aus Richter's Untersuchungen durch Fischer 1802 zusammengestellt und von Berthollet in seiner chemischen Statik wiedergegeben worden war; vgl. S. 276 ff.

man vermuthen, daß Dalton's Betrachtungen an die vorausgegangenen von W. Higgins (vgl. S. 282 ff.) angeknüpft hätten; aber Nichts, und Dalton's Charakter am Wenigsten, veranlaßt daran zu zweifeln, daß Dalton wirklich erst nach der Veröffentlichung seiner Theorie mit den von Higgins geäußerten Ansichten bekannt geworden ist*).

Dalton war nach der S. 292 besprochenen kurzen Mittheilung nicht hastig, seine neue Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen und der Zusammensetzungsverhältnisse derselben vollständiger zu veröffentlichen, und die Grundzüge seiner Theorie wurden den Chemikern nicht durch ihn selbst sondern durch Th. Thomson zuerst bekannt, welcher 1807**) eine Skizze derselben auf Grund Dessen gab, was durch Dalton ihm davon bekannt geworden war. Im Anfange des Jahres 1808 brachte Thomson die Grundzüge der Dalton'schen Theorie als einer die Erhellung der dunkelsten Theile der Chemie in unerwarteter Weise versprechenden zur Kenntniß der Königlichen Gesellschaft zu London, in einer Abhandlung über Oxalsäure***), in welcher er Beweise dafür mittheilte, daß das Gesetz der multiplen Proportionen sich auch für Salze bewähre; auf dieselbe Quantität Base fand er in dem sauren oxalsauren Kali sehr nahe eine zweifach so große Menge Säure als in dem neutralen, in einer der aus Strontian und Oxalsäure erhaltenen Verbindungen auf dieselbe Quantität Säure genau die zweifache Menge Base als in der anderen. Als Einzelfälle der allgemeineren Wahrnehmung Dalton's, daß bei der Vereinigung der Bestandtheile von Verbindungen immer auf 1 Atom des einen 1 Atom des anderen komme oder der Mehrgehalt der Verbindung an einem Bestandtheil durch ein einfaches Multiplum des Atomgewichtes desselben ausdrückbar sei, betrachtete Wollaston die Resultate der bald nachher derselben Gesellschaft vorgelegten Untersuchung über

*) Vgl. bei Henry a. S. 283 a. O., p. 78.

**) In der dritten Auflage seines System of Chemistry.

***) Philosophical Transactions f. 1808, p. 63.

saure und basische Salze*), in welcher er das Zutreffen des Gesetzes der multiplen Proportionen bei den verschiedenen Verbindungen des Kali's und des Natrons mit Kohlensäure, des Kali's mit Schwefelsäure und namentlich der drei Verbindungen des Kali's mit Oxalsäure erkannte, für welche letztere Salze er nachwies, daß die in ihnen auf dieselbe Quantität Kali kommenden Mengen Oxalsäure sich unter einander wie 1 zu 2 zu 4 verhalten. — Von solchen Männern angenommen und durch diese Resultate noch weiter gestützt begann Dalton's atomistische Theorie zunächst in England beachtet zu werden, wenn auch nicht alle ausgezeichneteren Chemiker, welche damals dort wirkten, ihr in der von Dalton gegebenen Form zustimmten sondern nur die in ihr ausgesprochenen empirisch nachweisbaren Regelmäßigkeiten als solche anerkannten. Diejenigen aber, welche sich ihr anschlossen, ahnten, welcher Erweiterungen diese Theorie noch fähig sei; sprach doch Wollaston schon 1808 in der eben erwähnten Abhandlung die, für lange verfrühete Hoffnung aus: wenn eine genaue Kenntniß der relativen Gewichte der elementaren Atome erlangt sei, werde man sich nicht etwa nur mit der Bestimmung der Zahlenverhältnisse begnügen können, nach welchen sie zu Verbindungen zusammentreten, sondern zur Erklärung ihrer Wirkungsweise eine geometrische Vorstellung zu gewinnen haben, wie sie nach den drei Dimensionen des Raumes an einander gelagert seien.

Dalton selbst gab eine etwas eingehendere Darlegung erst 1808, in der ersten Abtheilung seines neuen Systemes des chemischen Wissens, und selbst hier tritt, was er in dem Capitel über chemische Synthese über seine Theorie und die Anwendung derselben in der Chemie sagt, fast zurück gegen die in den vorhergehenden Capiteln über die Wärme und über die Constitution der Körper gegebenen ausführlicheren Erörterungen, welche vorzugsweise Physikalisches betreffen. In jenem Capitel über chemische Synthese leitet er auch nicht etwa seine Theorie aus den

*) Philosophical Transactions f. 1808, p. 96.

für die Zuſammenſetzungsverhältniſſe von Verbindungen empiriſch erkannten Regelmäßigkeiten als den einfachſten Ausdruck und die wahrſcheinlichſte Deutung derſelben ab, ſondern er ſpricht es ſofort aus, daß zwei verbindungsfähige Körper Verbindungen bilden, in welchen 1 Atom des einen mit 1, 2, 3 u. ſ. w. Atomen des anderen vereinigt ſei, und wendet ſich dann zu der Aufſtellung der (uns ſpäter noch einmal in Betracht kommenden) Regeln, die zur Beurtheilung der Zahlenverhältniſſe anzunehmen ſeien, nach welchen ſich in den verſchiedenen Verbindungen die ſie zuſammenſetzenden Atome vereinigt finden, und zu der Angabe der für gewiſſe zuſammengeſetzte Körper ſich ergebenden Conſequenzen. Die Neuheit wie die Wichtigkeit dieſer Anſichten, meinte Dalton weiter, laſſe es als zweckmäßig erſcheinen, für einige einfachere Fälle die Vereinigungsart durch Figuren zu verdeutlichen, und er gab dafür, wie man ſich die in je einem zuſammengeſetzten Atome verbundenen einfachen Atome als in einer Ebene aneinander gelagert denken könne, graphiſche Formeln, welche ſchon einigermaßen an die in neuerer Zeit, zum Ausdruck von erſt viel ſpäter Erkanntem, erinnern. Die Atome der Elemente bezeichnete Dalton durch Kreiſe, die für die verſchiedenen Elemente beſtimmte Abzeichen hatten, und welche und wie viele elementare Atome zu dem Atom einer gewiſſen Verbindung nach ſeiner Anſicht zuſammengetreten ſind, brachte er in dieſen Formeln zu klarer Anſchauung; bezüglich der Lagerung der Atome in einer ſolchen Gruppe findet ſich bei ihm die Bemerkung, man habe, wenn drei oder mehr Partikeln elaſtiſcher Flüſſigkeiten zu Einem vereinigt ſeien, anzunehmen, daß die gleichartigen Partikeln ſich abſtoßen und Dem entſprechend ihre Stellungen einnehmen, und außerdem läßt er natürlich auch die elementaren Atome in einer complicirter zuſammengeſetzten Verbindung Dem entſprechend geſtellt ſein, wie er ſie als zu einfacher zuſammengeſetzten Beſtandtheilen derſelben geordnet anerkennt *).

*) Zu welchen Reſultaten Dalton damals (1808) bezüglich der Atomgewichte unzerlegbarer und der atomiſtiſchen Conſtitution zuſammen-

Dalton versprach, in der Fortsetzung seines neuen Systemes die Thatsachen und Versuche genauer mitzutheilen, aus welchen die von ihm bezüglich der atomistischen Constitution einzelner Verbindungen ausgesprochenen Schlußfolgerungen abgeleitet seien, sowie auch Das, was sich bezüglich der Constitution und des Atomgewichtes vieler anderer Verbindungen — aller leidlich genau analysirter — ergebe. Diese Fortsetzung gab er zunächst in der 1810 veröffentlichten zweiten Abtheilung seines neuen Systems, in welcher er die unzerlegbaren Körper und von den aus zwei Elementen sich zusammensetzenden Verbindungen die des Sauerstoffs mit Wasserstoff, Stickstoff, Kohlen-

---

gesetzter Körper gekommen war, läßt sich aus Nachstehendem ersehen. Er giebt hier die Atomgewichte:

Wasserstoff . . .	1	Strontian . . .	46
Stickstoff	5	Baryt	68
Kohlenstoff . . .	5	Eisen	38
Sauerstoff . . .	7	Zink	56
Phosphor . . .	9	Kupfer	56
Schwefel	13	Blei	95
Magnesia . . .	20	Silber	100
Kalk	23	Platin	100
Natron	28	Gold	140
Kali	42	Quecksilber . . .	167

Er bemerkt, daß Kali und Natron nach Davy's neuer Entdeckung Oxyde seien und daß dann die für sie angegebenen Atomgewichte noch 7 Gew.-Th. = 1 At. Sauerstoff enthalten. Bezeichnen wir zur Abkürzung die vorstehenden Atomgewichte mit den später für die betreffenden Elemente gewählten Symbolen, so ist nach Dalton's damaliger Ansicht die Zusammensetzung der Atome der folgenden Verbindungen:

Wasser	H + O	Stickoxydul . .	2N + O
Ammoniak . . .	H + N	Stickoxyd . . .	N + O
Kohlenoxyd . .	C + O	Salpetrige Säure	2N + 3O
Kohlensäure . .	C + 2O	Salpetersäure . .	N + 2O
Oelbildendes Gas	C + H	Alkohol . . .	3C + H
Sumpfgas . .	C + 2H	Essigsäure . . .	2C + 2H + 2O

In der Schwefelsäure nahm er jetzt auf 1 At. Schwefel 3 At. Sauerstoff an; das Atom des salpetersauren Ammoniaks ließ er aus dem in 1 At. Salpetersäure, 1 At. Ammoniak und 1 At. Wasser, das Atom des Zuckers aus dem in 1 At. Alkohol und 1 At. Kohlensäure Enthaltenen zusammengesetzt sein.

ſtoff, Schwefel und Phosphor und die des Waſſerſtoffs mit den vier letzten Elementen, ſchließlich noch die fixen Alkalien und die Erden abhandelte und beſtrebt war, unter Anwendung der früher aufgeſtellten Regeln und geſtützt auf die Kenntniß der Zuſammenſetzung von Verbindungen, wie ſich ihm dieſelbe aus eigenen Verſuchen und durch kritiſche Betrachtung der von Anderen ausgeführten als die wahrſcheinlichſte ergab, die Atomgewichte der unzerlegbaren Körper und die atomiſtiſche Conſtitution der Verbindungen abzuleiten*). Schon hier zeigt ſich indeſſen bei Dalton ein Feſthalten an einmal von ihm als zuverläſſig betrachteten älteren Beſtimmungen und ein gewiſſes Mißtrauen gegen die, die erſteren berichtigenden Reſultate anderer ſpäterer Forſcher, und eine Abneigung, eine von einem Anderen gefundene allgemeinere Geſetzmäßigkeit bezüglich der Zuſammenſetzung der Körper (namentlich das von Gay-Luſſac aufgefundene Verbindungsgeſetz für gasförmige Körper) anzuerkennen: Eigenthümlichkeiten ſeines Charakters, welche ich bereits als für ihn ein baldiges Zurückbleiben hinter dem Vorſchreiten der Wiſſenſchaft bedingend beſprochen habe. Stärker noch trat Dies hervor bei der 1827 veröffentlichten, zum überwiegend großen Theile aber auch ſchon zehn bis ſechs Jahre vorher gedruckten erſten Abtheilung eines zweiten Bandes ſeines neuen Syſtemes, in welcher er einfachere Metallverbindungen abhandelte; und auch ſeine anderen ſpäteren, vereinzelt veröffentlichten Arbeiten kommen für die Entwickelung der Chemie uns hier nicht mehr in Betracht.

Das Gebiet der Chemie, auf welches Dalton die Anwendung ſeiner atomiſtiſchen Theorie zu der Zeit verſuchen

*) Die von Dalton hier mitgetheilte Atomgewichtstabelle für unzerlegbare Körper iſt, 36 der letzteren enthaltend, gegen die 1808 von ihm veröffentlichte beträchtlich erweitert, durch das Hinzukommen von Erden und Metallen, für welche er früher keine Beſtimmungen gegeben hatte; die vorher von ihm angenommenen Zahlen finden ſich bis auf wenige (das Atomgewicht des Kohlenſtoffs iſt jetzt = 5,4, das des Eiſens = 50 geſetzt) wieder, aber mehrere der früher ſchon und der neu abgeleiteten Atomgewichte werden ausdrücklich als noch fraglich bezeichnet.

konnte, wo er auf dem Höhepunkte seiner Thätigkeit und seines Einflusses auf unsere Wissenschaft stand, nämlich bei der Ausarbeitung der ersten und der zweiten Abtheilung seines neuen Systemes, — das Gebiet der Chemie war seit der Geltendmachung der Lavoisier'schen Lehren beträchtlich erweitert worden, und bessere Kenntniß vorher schon bearbeiteter Theile war durch die Untersuchungen vieler und geschickter Forscher erlangt. — Lavoisier's Ansichten über die Zusammensetzung der Körper, was die Elemente der einfacheren Verbindungen und die Art der Zusammenfügung zusammengesetzterer aus einfacheren betraf, waren im Wesentlichen noch die herrschenden. Mehr diese Ansichten vereinfachend als sie abändernd war, daß H. Davy von 1807 an die fixen Alkalien als Oxyde eigenthümlicher Metalle erkannte und diese Deutung der von ihm erlangten Versuchsresultate gegen eine andere (vgl. S. 211 f.) mit Erfolg vertheidigte, und daß von 1808 an für die Erden eine ähnliche Zusammensetzung nachgewiesen wurde; welchen Entdeckungen Dalton damals aber noch kaum rückhaltlose und volle Beachtung schenkte. Wie beträchtlich die Kenntniß der Elemente, welche Lavoisier besessen hatte, inzwischen erweitert worden war durch die zahlreichen seitdem gemachten Entdeckungen eigenthümlicher unzerlegbarer Substanzen, geht aus dem S. 210 ff. Zusammengestellten hervor; aber die Grundgedanken, die Lavoisier dafür geleitet hatten, welche Elemente man als existirend anzuerkennen habe, waren noch unerschüttert. Namentlich war — wenn auch Manches als dagegen sprechend und andere Deutung zulassend bereits bemerkt war — die Lehre Lavoisier's noch in Geltung, daß alle Säuren sauerstoffhaltig seien und in denjenigen Säuren, in welchen nicht ein Gehalt an mehreren anderen Elementen nachgewiesen werden könne, Ein Element — wenn es auch für sich nicht darstellbar sei — als das mit Sauerstoff vereinigte Radical der Säure angenommen werden müsse. Ein besonderes elementares Radical der Flußsäure, ein solches der Salzsäure wurde demgemäß auch angenommen; erst 1810 begann die Bestreitung des Sauerstoffgehaltes dieser Säuren, also erst nach

der Zeit, für welche das Dalton vorliegende Material einigermaßen zu übersehen uns jetzt von Wichtigkeit wäre, und keinen Antheil an der besseren Erkenntniß bezüglich der Constitution jener Säuren hat Dalton's in diesem Jahre geäußerte, auf die von ihm damals abgeleiteten Atomgewichte derselben basirte Vermuthung, beide Säuren möchten höhere Oxydationsstufen des Wasserstoffs als das Wasser sein. — Was für die Befestigung der Ansicht, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen nach festen Proportionen zusammengesetzt sind, und an Vorarbeiten für die Erkenntniß der bei einzelnen Classen solcher Verbindungen statthabenden Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen bis zu Dalton's Beschäftigung mit diesem Gegenstande geleistet war, habe ich schon in dem Vorhergehenden besprochen. — Aber ganz hauptsächlich war die Chemie bereichert worden durch Untersuchungen, welche die experimentale Erforschung einzelner Körper, ihres Verhaltens, ihrer Zusammensetzung zum Gegenstande hatten: für eine große Anzahl von Verbindungen, natürlich vorkommenden und künstlich darzustellenden, ist in jener Zeit jetzt noch Anerkanntes und jetzt noch zu Beachtendes gearbeitet worden. Vorzugsweise gehörten die Körper, deren Kenntniß damals erhebliche Förderung erfuhr, der Mineralchemie an, und die von früher her überkommene Präponderanz Dessen, was der unorganischen Chemie zugerechnet wurde, gegenüber der organischen Chemie fand für länger noch darin Befestigung, wie die Hülfsmittel der Wissenschaft für die Lösung der Aufgaben der ersteren Abtheilung in ausreichenderer Weise ausgebildet waren als für die der letzteren. — Eine vollständigere Aufzählung der in jener Zeit ausgeführten Arbeiten zu geben, wäre mit dem Plane des vorliegenden Buches nicht vereinbar; aber unterlassen möchte ich doch auch nicht, die hauptsächlichsten Resultate oder wenigstens die Richtung derselben anzudeuten, wie unvollkommen ein solcher Versuch auch ausfallen mag bei der Schwierigkeit, in der Auswahl des als besonders wichtig hier Anzuführenden die richtigen Grenzen einzuhalten.

Der Sauerstoff wurde noch, wie zu Lavoisier's Zeit,

unter den chemischen Elementen als das vornehmste betrachtet. Daß nicht er ausschließlich Verbrennungen bewirke, war zwar schon 1793 durch Beobachtungen dargethan worden, nach welchen auch sauerstofffreie Substanzen (Metalle und Schwefel z. B. nach den Versuchen Deiman's und der gleich zu nennenden anderen holländischen Chemiker) bei Abwesenheit von Sauerstoff durch ihre Vereinigung Feuererscheinung hervorbringen können, und in dem Anfange dieses Jahrhunderts durch bedeutende Chemiker, Berthollet z. B., anerkannt. Aber zu Allem, was die Untersuchung der Sauerstoffverbindungen als das Wichtigste in der Chemie hatte betrachten lassen, kam jetzt auch noch, wie gerade an die Erforschung dieser Verbindungen die Entscheidung der Frage bezüglich der Constanz chemischer Proportionen anlehnte und in ihr sich Material für weiter gehende Erkenntniß der diese Proportionen beherrschenden Regelmäßigkeiten vorbereitete.

Von einfacheren Verbindungen des Kohlenstoffs war das Kohlenoxyd durch Cruikshank's und durch Clément und Désormes' Untersuchungen seit 1800 seiner Zusammensetzung nach richtig erkannt. Von gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff war das Sumpfgas zwar schon frühe beachtet, die Kenntniß seiner Zusammensetzung war jedoch während längerer Zeit ungenügend geblieben; das aus Weingeist mittelst Schwefelsäure dargestellte brennbare Gas hatten aber Deiman, Paets van Troostwijk, Bondt und Lauwerenburgh schon 1795 als nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltend erkannt, und von den Eigenschaften desselben namentlich auch die, mit Chlor eine ölige Verbindung (die mit Erinnerung an die ebengenannten Forscher so lange als „Oel der holländischen Chemiker" bezeichnete) zu bilden, welche Eigenschaft dieses Gases dazu Veranlassung gegeben hat, es als das ölbildende zu benennen; welche Wichtigkeit der von Dalton 1804 ausgeführten Untersuchung dieser beiden Kohlenwasserstoffe für die Aufstellung der atomistischen Theorie zukam, wurde S. 294 erwähnt. Sonst war aber in der jetzt zu betrachtenden Zeit über Verbindungen

aus Kohlenstoff und Wasserstoff wenig Richtiges festgestellt; für weitaus die meisten der mit so einfacher Zusammensetzung begabten Körper war noch Nichts über diese bekannt, während man andererseits eine so einfache Zusammensetzung Körpern zuschrieb, welche auch Sauerstoff in sich enthalten: Lavoisier's analytische Resultate, welche ihn Baumöl und Wachs als nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltend hatten betrachten lassen, waren noch nicht berichtigt, und Dalton's Vermuthungen über die Zusammensetzung des wasserfreien Alkohols verirrten sich 1808 dahin, auch in diesem einen Kohlenwasserstoff zu sehen. — Welche Elemente neben Kohlenstoff in die Zusammensetzung der s. g. organischen Verbindungen eingehen, war im Allgemeinen durch Lavoisier richtig erkannt, aber daß doch noch die qualitative Zusammensetzung selbst wichtigerer organischer Verbindungen nur unsicher erforscht war, geht aus dem Vorstehenden hervor; und über die quantitative Zusammensetzung weitaus der meisten solchen Verbindungen wußte man Nichts, während man die der wenigen unrichtig annahm, für welche in dieser Richtung angestellte Versuche vorlagen. Zurückstehend waren auch, was die Entdeckung wichtiger eigenthümlicher Substanzen betraf, die Leistungen auf dem Felde der organischen Chemie; der reichen Erndte gegenüber, welche Scheele hier gehalten hatte (vgl. S. 80 f.), erscheint das durch Andere in der nächstfolgenden Zeit Gefundene als dürftigere Aehrenlese. Wohl haben wir uns daran zu erinnern, daß in jener Zeit wichtige organische Verbindungen zuerst rein dargestellt oder überhaupt zuerst bekannt wurden — z. B. der wasserfreie Alkohol durch Lowitz 1796, der Harnstoff durch Fourcroy und Vauquelin 1799, knallsaure Salze durch E. Howard 1800 und Brugnatelli 1802 —, daß man damals lernte, außer verschiedenen organischen Säuren auch andere unter sich ähnliche organische Substanzen, zuerst oder doch mit größerer Sicherheit als früher, zu unterscheiden — ich erinnere daran, daß Lowitz 1792 und Proust 1802 den Traubenzucker von dem Rohrzucker, außerdem auch Lowitz 1792 und Deyeux 1799 den Schleim-

zucker als eine besondere Zuckerart unterschieden —, und daß die chemische Geschichte früher bereits bekannt gewesener Substanzen erheblich erweitert wurde; aber länger bei Einzelangaben hierüber zu verweilen liegt kein genügender Grund vor. — Ueber die Beziehungen verschiedenartiger organischer Substanzen unter einander war wenig erkannt. Anzuerkennen ist, wie Lavoisier's Theorie der geistigen Gährung des Zuckers trotz der mangelhaften Ermittelung der Zusammensetzung der dabei in Betracht kommenden Substanzen schon der Wahrheit sich näherte, aber auch daran zu denken, daß die während der jetzt zu betrachtenden Zeit ausgeführten Untersuchungen über den Alkohol und den Aether nicht einmal zu der Feststellung der bereits früher (vgl. S. 100) geahnt gewesenen Wahrheit führten, daß der letztere aus dem ersteren in Folge des Austretens von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser entsteht.

Von den zahlreichen Oxydationsstufen des Schwefels und deren Verbindungen, welche später so viele Chemiker beschäftigt haben, waren nur die zwei früher bereits unterschiedenen Säuren: die schweflige Säure und die Schwefelsäure, und die Salze derselben damals schon in der Art betrachtet, welche dann so lange die geltende geblieben ist; aber für die Bekanntschaft mit den nachher als unterschwefligsaure Salze bezeichneten Verbindungen waren namentlich durch Vauquelin 1800 auch schon erhebliche Anhaltspunkte gewonnen. Für die von Lampadius 1796 zuerst erhaltene, jetzt als Schwefelkohlenstoff bezeichnete Flüssigkeit führten die von diesem Chemiker 1803 und die von A. Berthollet 1807 angestellten Untersuchungen zu der Ansicht, dieselbe bestehe aus Schwefel und Wasserstoff, und erst später erhielt das Resultat der von Clément und Désormes 1802 ausgeführten Versuche, welche Schwefel und Kohlenstoff als die Bestandtheile ergaben, Bestätigung und Anerkennung. Für viele Schwefelmetalle war das chemische Wissen gegen früher erheblich erweitert; hier mag nur daran erinnert werden, wie Proust auch auf die Untersuchung von Schwefelmetallen seine Erkenntniß der bestimmten resp. sprungweise sich ändernden Zusammen-

ſetzungsverhältniſſe der chemiſchen Verbindungen ſtützte (vgl. S. 226 ff.), und daß derſelbe Forſcher im Anfange dieſes Jahrhunderts für mehrere Schwefelmetalle die Abweſenheit des damals darin noch angenommenen Sauerſtoffs darthat, allerdings für einzelne noch an demſelben Irrthum feſthaltend, welchen er für andere berichtigte. — Die Exiſtenz einer Säure des Phosphors, welche ſauerſtoffärmer als die Phosphorſäure iſt, hatte ſchon Lavoiſier angenommen, aber auch Fourcroy und Vauquelin's über die erſtere Säure 1797 ausgeführte Unterſuchung lehrte die phosphorige Säure und ihre Verbindungen noch nicht im reinen Zuſtande kennen. Phosphorwaſſerſtoff wurde als ſelbſtentzündliches Gas bereits 1783 durch Gengembre und 1784 durch Kirwan, als nicht ſelbſtentzündliches 1790 durch Pelletier dargeſtellt, und die Zuſammenſetzung dieſer Verbindung war bereits im Anfange unſeres Jahrhunderts richtig beurtheilt. Die Kenntniß der Phosphormetalle erweiterte der letztgenannte Chemiker von 1788 an. — Die Salzſäure wurde, wie S. 301 noch einmal zu erinnern war, als die Sauerſtoffverbindung eines für ſich nicht darſtellbaren Radicals betrachtet (welche Behauptungen und Vorſtellungen bezüglich des letzteren geäußert wurden, ohne aber erheblichen Einfluß auszuüben, kann ich hier nicht beſprechen); daß der ſpäter als Chlor benannte Körper eine an Sauerſtoff noch reichere Verbindung desſelben Radicals und als oxydirte Salzſäure zu bezeichnen ſei, ſchienen Berthollet's 1785 und 1786 ausgeführte Unterſuchungen feſtzuſtellen; die letzteren führten auch zu der Entdeckung der Salze einer noch mehr Sauerſtoff enthaltenden Säure: der damals als überoxydirte Salzſäure bezeichneten Chlorſäure, welche Salze dann von Chenevix, 1802, genauer unterſucht wurden (dabei wurden auch bereits einzelne Wahrnehmungen gemacht, welche niedrigere Oxydationsſtufen des Chlors betreffen und ſpäter erſt beſſere Deutung fanden). Daran, daß das ſalzſaure Gas eine Sauerſtoffverbindung ſei, hielt man auch noch feſt, als W. Henry 1800 fand, daß aus dem getrockneten, über Queckſilber abgeſperrten Gas bei der

Einwirkung electrischer Funken Wasserstoff frei wird; die Ansicht wurde jetzt ausgesprochen und geglaubt, daß auch das sorgfältigst getrocknete salzsaure Gas noch eine gewisse Menge Wasser chemisch gebunden enthalte. Die weitere Verfolgung der Frage über die Beziehung zwischen der Salzsäure und dem Chlor und über die Constitution dieser beiden Körper und der von ihnen sich ableitenden Substanzen brachte Umgestaltung allgemeiner chemischer Lehren von großer Wichtigkeit; aber es geschah Dies erst nach der Zeit, für welche ich hier eine flüchtige Betrachtung Dessen versuche, was als hauptsächlichster Zuwachs zu dem früher bereits erlangten chemischen Wissen hinzukam.

Sehr kurz muß ich mich bezüglich der Resultate fassen, welche in dieser Zeit für metallische Substanzen und Verbindungen derselben gewonnen worden sind. An die Erkenntniß der Metalle der Alkalien und Erden habe ich bereits S. 211 f. und 301 erinnert; daß die ätzenden fixen Alkalien glühend geschmolzen, in dem Zustande in welchem sie bis dahin als wasserfreie betrachtet worden waren, noch Wasser enthalten, fanden Darcet und Berthollet 1808. Gerade nur unter Verweisung auf Das, was S. 212 f. über die Auffindung eigenthümlicher Erden und neuer Metalle innerhalb jener Zeit gesagt wurde, kann ich darauf hindeuten, welche Zahl von Verbindungen dieser jetzt zuerst unterschiedenen Substanzen in dem Nachweise der Eigenthümlichkeit derselben durch die Entdecker und durch Andere, deren Arbeiten denen der Ersteren sich anschlossen, bekannt wurde; eine gedrängtere Angabe von Einzelnheiten würde hier noch ungenügender sein, als das in dem Vorhergehenden für andere Verbindungen Gegebene, und eine ausführlichere würde in hier unzulässiger Weise umfangreich werden. Nicht anders ist es, was die Arbeiten über Verbindungen länger schon bekannter Metalle, und namentlich des Antimons, des Zinns, des Blei's, des Eisens, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers, des Quecksilbers, des Goldes in jener Zeit betrifft. Manches auf Verbindungen dieser Metalle Bezügliche ist bereits im Vorhergehenden in Erinnerung gebracht worden, da wo von

den anderen Beſtandtheilen derſelben die Rede war oder der Unterſuchungen gedacht wurde, an welche ſich die Aufſtellung oder Vertheidigung allgemeinerer Anſichten knüpfte; weniger lehrreich wäre für unſere Betrachtung die Aufzählung der Chemiker, welche ſich mit der Darſtellung der Verbindungen dieſer Metalle, mit der Unterſcheidung ſolcher, die aus den nämlichen Elementen beſtehen, und mit Verſuchen zur Feſtſtellung der Zuſammenſetzung dieſer Verbindungen gegen das Ende des vorhergehenden und in den erſten Jahren unſeres Jahrhunderts beſchäftigten, und in dieſer Aufzählung würden einzelne Namen häufig wiederkehren: vor allen der Name des unermüdlichen Prouſt, dann aber auch die Namen Pelletier, Bucholz, Thénard und andere. Ich verſuche nicht, die Arbeiten, welche jene Metalle betreffen, in einer vollſtändigeren Liſte zuſammenzuſtellen oder auf ſie, wo ihrer bereits in dem Vorhergehenden gedacht iſt, hier noch einmal zu verweiſen. Und für unſeren Zweck muß ich es auch dabei bewenden laſſen, bezüglich des Vorſchreitens der Kenntniß des Platins und ſeiner Verbindungen zu dieſer Zeit an die S. 213 gemachten Angaben über die Entdeckung ſolcher Metalle, welche das Platin begleiten, zu erinnern; wiederum war auch hier der Nachweis der Eigenthümlichkeit jedes neu aufgefundenen Metalles auf beſſerer Erkenntniß des Verhaltens und der Verbindungen dieſes Metalles und der ſchon vorher bekannten, von welchen es zu unterſcheiden war, beruhend.

Lückenhaft und ungleichmäßig iſt dieſer Rückblick auf die Arbeiten, welche in der Zeit nach Lavoiſier bis gegen das Ende des erſten Decenniums unſeres Jahrhunderts der Erweiterung der Chemie zu Gute kamen, und Einzelnes, was größeren Einfluß auf die Ausbildung allgemeinerer chemiſcher Lehren ausübte, wird von uns ſpäter noch in etwas eingehenderer Berichterſtattung in Betracht zu ziehen ſein. Aber ſelbſt ſo, wie er hier verſucht werden konnte, zeigt uns dieſer Rückblick doch einigermaßen, nach wie vielerlei Richtungen hin das chemiſche Wiſſen damals Vervollſtändigungen und Berichtigungen erhielt:

vor Allem auf dem Gebiete der unorganischen Chemie. Was die auf Mineralien bezüglichen Untersuchungen, deren vorzüglichster ich bereits S. 223 f. erwähnt habe, was die auf abgeschiedene oder künstlich dargestellte Substanzen gerichteten über das Verhalten der Körper und die Zusammensetzung von Verbindungen ergeben hatten, wurde auch schon in, für ihre Zeit recht guten Lehrbüchern zusammengefaßt, welche wiederum hier nicht einzeln zu nennen sind.

Weniger genügend war die systematische Bearbeitung der chemischen Analyse vorgeschritten, und auf die Einzeluntersuchungen bedeutender Analytiker war Der, welcher in dieser Richtung des experimentalen Forschens sich mit Benutzung des bereits Gearbeiteten weiter ausbilden wollte, hingewiesen. Aber die Resultate auch solcher Chemiker, welche großen Ruf als Analytiker besaßen und dieselbe Aufgabe bearbeiteten, paßten oft nur wenig zusammen. Die Anwendung jeder anderen theoretischen Controle, als der, daß die Summe der für die Bestandtheile einer Verbindung gefundenen Gewichte dem der letzteren entsprechen müsse, war den Analytikern jener Zeit fremd, und auch diese Controle war in der großen Zahl von Fällen nicht anwendbar, in welchen die Menge eines Bestandtheiles nicht direct ermittelt sondern nur aus der Differenz erschlossen wurde; selbst was Richter von 1791 an für die Controle der bezüglich der Zusammensetzung der neutralen Salze erhaltenen Bestimmungen erkannt, was er 1795 (vgl. S. 262) als einen wahren Probirstein für solche Bestimmungen den Chemikern dargeboten hatte, fand bei Diesen so wenig Beachtung, wie wir aus dem früher (S. 267 ff.) Berichteten zu ersehen hatten. Neue Analysen vorher schon untersuchter Verbindungen wurden jetzt mit größerer Sorgfalt ausgeführt und ergaben genauere Resultate als die älteren, aber auch Resultate, welche von denen Richter's oft beträchtlich abwichen; meistens war die Ableitung des Zusammensetzungsverhältnisses einer Verbindung, auch eines Neutralsalzes, ausschließlich auf die Untersuchung der einzelnen Verbindung beschränkt, nicht durch die Vergleichung mit den für andere

Verbindungen erhaltenen Resultaten controlirt, und selten nur begegnen wir in jener Zeit einer Benutzung des für die Feststellung der Zusammensetzung neutraler Salze von Richter empfohlenen Prüfungsprincips*). Den Belegen für die von Richter angegebenen Gesetzmäßigkeiten konnte man bald selbst den Vorwurf machen, daß sie nicht die richtige Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen angeben.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche Dalton in der Aufstellung seiner atomistischen Theorie aussprach, stützten sich zunächst nur auf verhältnißmäßig wenige Verbindungen, deren Zusammensetzung etwas sicherer erforscht war, und hier waren auch die Beziehungen zwischen den Zusammensetzungen gewisser Verbindungen richtiger ersehen, als die Zusammensetzungen der letzteren, einzeln genommen, festgestellt waren; es gehörte Dalton's umfassender, auf das Ganze seiner Theorie und der Consequenzen aus ihr gerichteter und bei Vergleichung der letzteren mit den vorliegenden experimentalen Bestimmungen nicht etwa durch Glauben an große Genauigkeit der letzteren befangener Blick dazu, zu ersehen, was wir noch als die Zusammensetzung der eigentlichen chemischen Verbindungen beherrschend anerkennen. Daß die Bestandtheile solcher Verbindungen immer im Verhältnisse bestimmter Gewichte oder einfacher Multipla derselben zusammengefügt sind, sprach Dalton, wie ich schon früher hervorgehoben habe, als etwas aus seiner atomistischen Theorie Folgendes aus, daran die Erörterung knüpfend, daß das von ihm und Anderen über die Zusammensetzung der Verbindungen Gefundene diese Folgerung als zutreffend nachweise oder doch mit ihr verträglich sei. Welche Genauigkeit diesen experimentalen

*) Wie z. B. in V. Rose's 1805 (Gehlen's neues allgemeines Journal der Chemie, VI. Band, S. 22) veröffentlichter Untersuchung über das Bestandtheilsverhältniß der salzsauren Neutralsalze, wo die Zuverlässigkeit der für salzsauren Baryt, schwefelsaures Natron, salzsaures Natron und schwefelsauren Baryt gefundenen Zusammensetzungsverhältnisse auch daran gezeigt wurde, daß dieselben der Fortdauer der Neutralität bei der Umsetzung der beiden ersten Salze zu den beiden letzten entsprechen.

Daten zukam, läßt sich mindestens einigermaßen durch Betrachtung der von ihm den Elementen beigelegten Atomgewichte und der für die Verbindungen angenommenen atomistischen Formeln (vgl. S. 299, Anmerk.) beurtheilen. Und da finden wir es wohl begreiflich, weßhalb Dalton den Weg der Deduction und nicht den der Induction bei der Darlegung Dessen einschlug, was für die quantitative Zusammensetzung der Körper als Gesetz gelte und sich in gewissen Regelmäßigkeiten zu erkennen gebe; die Zusammensetzungsverhältnisse der größeren Zahl von Verbindungen waren zu wenig genau ermittelt, als daß von ihnen aus mit einiger Sicherheit die Regelmäßigkeiten hätten nachgewiesen werden können, die als allgemein gültige festzustellen gewesen wären, um an der Existenz der sie zusammenfassenden, durch Dalton's Theorie ausgesprochenen Gesetzmäßigkeit keinen Zweifel zu lassen. Eine Kritik der Dalton'schen Lehre, welche für eine Reihe von Verbindungen die von bedeutenden Chemikern gefundenen Zusammensetzungsverhältnisse als die wirklich statthabenden angenommen hätte und von ihnen ausgegangen wäre, hätte die Consequenzen aus jener Lehre als häufig nicht zutreffend mit mindestens eben so viel Berechtigung nachweisen können, als die war, mit welcher Dalton 1810 das Gesetz Gay-Lussac's bezüglich der Verbindung der Gase nach einfachen Volumverhältnissen als ein erfahrungsgemäß nicht statthabendes zurückweisen zu sollen glaubte. — Dafür, daß das Gesetz der festen Proportionen, so wie es in Dalton's Theorie enthalten war, als ein unzweifelhaftes und für alle weiteren Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen maßgebendes anerkannt werde, war es nothwendig, daß es auch durch inductive Beweisführung als ein überall, wo die Zusammensetzung sich genau ermitteln läßt, scharf gültiges nachgewiesen werde. Das Letztere gethan zu haben, ist unter den zahlreichen großen Leistungen Berzelius' wohl die hervorragendste.

Während langer Zeit und nach vielfachen Richtungen ist

J. J. Berzelius (1779—1848) für die Chemie mit größtem Erfolge thätig gewesen. An seinen Namen knüpft sich nicht, wie an den seines Vorgängers Lavoisier, die Erinnerung an den Umsturz eines vorher herrschend gewesenen Systemes und den Aufbau eines neuen, und nicht einmal wie an den seines Zeitgenossen H. Davy, dessen Einfluß auf die Ansichten über die Zusammensetzung der Säuren und der Salze uns später beschäftigen wird, die Erinnerung an die Widerlegung gewisser Lehren, welche als fundamentale betrachtet waren, in dem Sinne des Nachweises, daß sie keineswegs allgemein gültige seien. Wohl aber knüpft sich an den Namen Berzelius' die Erinnerung, wie dieser große Forscher in ruhigem Anschluß an das vorher schon in der Chemie für wahr Gehaltene dieses Gebiet des Wissens nach jeder Seite hin erweiterte und überall vervollständigte und befestigte; wie er selbstständig, und mit größerer Schärfe und in weiterem Umfang als irgend einer seiner Zeitgenossen die Beweisführung für wichtigste allgemeine Lehren unserer Wissenschaft gab; wie er das empirisch Erkannte vollständig und geordnet zusammenzufassen und durch theoretische Vorstellungen zu verknüpfen wußte, welche als den Anforderungen der damaligen Zeit entsprechend von den Meisten anerkannt wurden. In den verschiedensten Partien der Chemie hat er sich durch experimentale Arbeiten ausgezeichnet, welche die Geschichte dieser Wissenschaft immer als Hauptstufen der aufsteigenden Erkenntniß abgebend betrachten wird. Unvergessen wird bleiben, was er für die Ausbildung der Analyse unorganischer Körper gethan hat: in der Einführung vervollkommneter Verfahren wie in der Erzielung genauerer Resultate, auch in der Auffindung bis dahin übersehener unzerlegbarer Substanzen, wie denn an ihn schon S. 212 f. bei den Angaben über die Entdeckung des Ceriums, des Thoriums und des Selens zu erinnern war; unvergessen, wie viele Verbindungen durch ihn zuerst oder besser bekannt geworden sind: so z. B. durch seine Untersuchungen über das Selen (1818), über die Verbindungen, welche man als geschwefelte Alkalien bezeichnet

hatte, (1821) und über die s. g. Schwefelsalze (1825 u. 1826), über Fluorverbindungen (1823 u. 1824), welche ihm auch Mittel abgaben, mehrere bis dahin nicht für sich dargestellte Elemente zu isoliren, über das Platin und die es begleitenden Metalle (1828), über das Vanadium (1830), über das Tellur (1831—1833), der Menge der anderen hierhergehörigen Arbeiten nicht zu gedenken. Eine große Zahl von Mineralien hat er, und viele zuerst genauer, analysirt, und in seiner Arbeit über die Meteorsteine (1834) die Bestandtheile derselben besser kennen gelehrt, als Dies vorher der Fall war. Wie weit abstehend ihrem Gegenstande nach waren diese Untersuchungen von denen aus dem Bereiche der Thierchemie, mit welchen Berzelius sich schon frühe beschäftigte und denen er noch später wiederholt einen Theil seiner Arbeitskraft zuwendete; wie verschieden wiederum sind die Untersuchungen, welche die Kenntniß der Zusammensetzung und des Verhaltens bestimmter organischer Verbindungen zur Aufgabe hatten, und die von ihm gemeinsam mit Hisinger 1803 veröffentlichte Arbeit über die Wirkung der electrischen Säule auf Salzlösungen, durch welche sein Name zuerst den Naturforschern bekannt wurde. Einzelne unter den mannigfaltigen Untersuchungen Berzelius', deren vollständigere Aufzählung hier nicht gegeben werden kann, sind in dem Folgenden eingehender zu besprechen. Hier aber ist im Allgemeinen darauf hinzuweisen, wie er mit der Ausführung so zahlreicher experimentaler Arbeiten die Erfassung und Vertretung theoretischer Ansichten in einer Weise verband, welche während längerer Zeit seine Autorität auch in dieser Richtung fast allgemein anerkannt sein ließ, während später die Zulässigkeit eines großen Theiles dieser Ansichten bestritten wurde.

Berzelius' theoretische Ansichten schlossen sich, namentlich auch was die näheren Bestandtheile in complicirter zusammengesetzten Verbindungen betraf, zunächst an die vorher schon in Geltung gewesenen an, und als eine Vervollständigung dieser Lehren über die Zusammensetzung der Körper erschien, was er bezüglich der letzteren feststellte und als der atomistischen Theorie

entſprechend nachwies, und als eine weiter gehende theoretiſche Begründung dieſer Lehren, was er in der electrochemiſchen Theorie zu finden und zu geben glaubte. Ein innerer Zuſammenhang war für alle theoretiſchen Lehren Berzelius' vorhanden, und wie dieſe in der Zeit, wo er der Höhe ſeines Einfluſſes auf die Chemie zuſtrebte, — in dem zweiten Decennium dieſes Jahrhunderts — allem thatſächlich Feſtgeſtellten in dieſer Wiſſenſchaft entſprachen, konnten ſie als der letzteren für die damals erreichte Entwickelung derſelben genügend betrachtet werden. Berzelius hielt es für nothwendig, daß eine theoretiſche Anſicht eine allgemein gültige ſei: für ſolche Verbindungen z. B., welche ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach Aehnlichkeit zeigen, diejenige Anſicht bezüglich der Zuſammenſetzung derſelben feſtzuhalten ſei, welche dieſe Verbindungen als analog zuſammengeſetzte oder die Gleichartigkeit ihres Verhaltens als auf etwas Gemeinſamem in der Zuſammenſetzung Beruhendes auffaßt. Er hat dieſes Prinzip ſehr feſtgehalten, auch nachdem er in Einzelfällen — der Lehre von den Säuren und den Salzen z. B. — zu der Einſicht gekommen war, es laſſe ſich nicht ſo durchgreifend aufrecht halten, wie er es lange, länger als faſt alle anderen Chemiker, zu thun verſucht hatte. Die Einheit in der Theorie der Chemie ſtand ihm ſehr hoch, und dieſe betrachtete er als gewahrt durch das Beharren bei den Anſichten, welche ſich ihm als die wahrſcheinlichſten ergeben halten. Bei der Aufſtellung theoretiſcher Anſichten war Berzelius oft ganz Deſſen ſich bewußt geweſen, was ſie noch Unſicheres haben: bei Keinem mehr, als gerade bei ihm, hat dann ſich bewährt, was er ſelbſt ausgeſprochen hat*): daß die Gewohnheit oft zu der vollkommenſten Ueberzeugung von der Richtigkeit einer ſolchen Anſicht führe, die Schwächen derſelben überſehen laſſe, und unfähig mache, das gegen ſie Sprechende

*) Schon 1818 — mit Bezugnahme darauf, wie hartnäckig die Anhänger der Phlogiſtontheorie an dieſer feſthielten und ſich gegen die Annahme des Lavoiſier'ſchen Syſtemes ſträubten — in ſeinem Verſuch über die Theorie der chemiſchen Proportionen.

anzuerkennen. Aber für Keinen auch war dazu stärkere Veranlassung gegeben, von ihm aufgestellte Ansichten als mehr und mehr sich befestigende zu betrachten, als für Berzelius: danach nicht nur, wie sie noch mit späteren Erweiterungen des chemischen Wissens in Einklang standen oder diese ihnen entsprechende Auslegung zuzulassen schienen, sondern auch danach, wie diesen Ansichten die Zustimmung der Meisten während längerer Zeit zu Theil geworden ist. Was etwa einer solchen Ansicht an Begründung mangelte, schien ersetzt durch die Consequenz, mit welcher sie in Anwendung gebracht wurde, und dadurch, wie ausreichend sie sich für allgemeinere Auffassung des Thatsächlichen erwies; und gefördert wurde noch die Annahme der von Berzelius sich ausgebildeten theoretischen Vorstellungen dadurch, welche Fülle neuer Thatsachen und wichtiger Entdeckungen er in der diesen Vorstellungen entsprechenden Ausdrucksweise, der Richtigkeit derselben gleichsam weitere Bestätigungen gewährend, im Verlaufe von Jahrzehenden mitzutheilen hatte. Die Autorität seiner Ansichten war eine anerkannte, so lange in der Chemie diejenigen Theile derselben die ausgebildetsten waren, an deren besserer Erkenntniß er selbstthätig durch praktische Arbeiten mitgewirkt hatte, und so lange die Untersuchungen Anderer großentheils nur Fortsetzungen seiner eigenen waren. Aber später wurden von Anderen einzelne Gebiete des chemischen Wissens nach neuen Richtungen hin erforscht und Resultate gewonnen, in welche sich so hineinzudenken wie vorher selbst ihm seine ausgebreitete Erfahrung nicht mehr immer befähigte, und seine Bestrebungen, die neuen Ergebnisse den von ihm früher aufgestellten Ansichten gemäß oder in consequenter Ausbildung der letzteren zu deuten, und mit besserer Sachkenntniß zu deuten als die Forscher, welchen jene Resultate verdankt wurden, konnten nicht mehr solche Zustimmung finden und so maßgebend sein, wie Dies vorher der Fall gewesen war. Berzelius, welcher noch gegen das Ende seiner Thätigkeit hin sich über die Unsicherheit theoretischer Ansichten und die Gefahr, weniger sichere Ansichten als die richti-

gen darzulegen und in dem Glauben an einmal gewohnt gewordene allzulange zu beharren, so zutreffend ausgesprochen hat*), ist dem Schicksale nicht entgangen, früher erfaßte, und dann stets angewendete Grundbegriffe noch dann als die sichersten festzuhalten, als die Weiterentwickelung der Wissenschaft zu einer Reform der ersteren drängte, und zu neuen Ansichten, die ihm mit jenen Grundbegriffen unvereinbar zu sein schienen, mehr in scharfe als in wirksame Opposition zu treten. Diese Opposition war schließlich in peinlicher Weise wirklich vorhanden, wenn auch die Versuche nicht gefehlt haben, zwischen Berzelius' Ansichten und später zur Geltung gelangten die Vermittelung zu finden und die letzteren als nicht nur mit den ersteren verträglich sondern selbst als aus consequenter Ausbildung derselben hervorgehend hinzustellen. Oefter indessen denkt die neuere Generation daran, wie Berzelius' Betrachtungsweise sich schließlich als zu enge für die Fortschritte der Wissenschaft erwiesen hat; unvergessen sollte jedenfalls bleiben, wie diese Betrachtungsweise längere Zeit hindurch alles damals Erforschte und zunächst Vorauszusehende umfaßte, und welche Vortheile für die Darlegung des chemischen Wissens Berzelius' strenges und consequentes Festhalten an seinem Systeme während vieler Jahre geboten hat: während einer Zeit, wo er neben der Ausführung zahlreicher und wichtigster Untersuchungen in seinem Lehrbuch der Chemie eine so umfassende Kenntniß und selbstständige Beurtheilung auch des von Anderen Gefundenen gel-

*) 1842, in der Vorrede zu der letzten deutschen Auflage seines Lehrbuches: „Mit dem vollen Gefühle der Unsicherheit in unseren theoretischen Ansichten, die wir doch nicht entbehren können, habe ich gestrebt, bei ihrer Darstellung dem Leser keine festere Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit beizubringen, als sie mir zu verdienen scheinen, und ich habe daher stets seine Aufmerksamkeit auf das Unsichere in der Wahl der Erklärungsarten gerichtet. Es ist ein großes Hinderniß für das Fortschreiten einer Wissenschaft, wenn man Ueberzeugung von der Richtigkeit von Solchem beibringen will, was unsicher ist. Was man glaubt, unterwirft man keiner weiteren Untersuchung, und die Geschichte der Wissenschaft zeigt, daß ein eingewurzelter Glaube an theoretische Begriffe oft nicht den handgreiflichsten Beweisen von ihrer Unrichtigkeit gewichen ist."

tend gemacht hat, daß er geradezu als das damals erlangte chemische Wissen repräsentirend betrachtet und geehrt werden konnte.

Aber wie auch Das, was dieser große Chemiker durch seine Forschungen, durch seine Schriften, durch die Anderen unmittelbar gegebene Belehrung und Anregung geleistet hat, zu längerem Verweilen bei der allgemeineren Betrachtung seines wissenschaftlichen Charakters auffordert: hier haben wir den Faden der Berichterstattung darüber wieder anzuknüpfen, wie die Lehre von den chemischen Proportionen festen Fuß gewann, und zunächst darauf zu sehen, welchen Antheil Berzelius daran hat. Ich habe S. 310 f. besprochen, welche Hindernisse dagegen, daß diese Lehre als eine in der Chemie sicher begründete hätte gelten können, auch noch nach der Aufstellung der atomistischen Theorie durch Dalton vorhanden waren. Diese Hindernisse hat Berzelius beseitigt, durch Arbeiten, welche, ohne daß sie die Dalton's zum unmittelbaren Ausgangspunkte gehabt hätten, doch bald diese mit berücksichtigten, in ihnen weitere Anregung fanden und den von Dalton ausgesprochenen Sätzen neue und festere Unterstützung boten. Wie Berzelius selbst angab*), hatte er sich mit Untersuchungen, die auf die chemischen Proportionen Bezug haben, anhaltend seit 1807 beschäftigt. Bei Vorarbeiten für ein von ihm herauszugebendes Lehrbuch der Chemie hatte er unter anderen weniger verbreiteten Schriften auch die von Richter durchgegangen und mit Erstaunen erkannt, welches Licht die bis dahin so unbenutzt gebliebenen Resultate dieses Forschers bezüglich der Zusammensetzung der Salze und der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes zu verbreiten geeignet seien. Eine Uebersicht dieser Resultate gab er in der ersten Ausgabe dieses Lehrbuches (1808), aber der Vorsatz war auch in ihm geweckt, zwei Reihen von Salzen zu ana-

*) In seinem Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen (S. 16 der deutschen Ausgaben von 1820) und später noch in seinem Lehrbuch der Chemie (1835 z. B. im V. Band der dritten Auflage, S. 24).

lyſiren: eine der aus einer Säure mit den verſchiedenen Baſen und eine der aus einer Baſe mit den verſchiedenen Säuren gebildeten Salze, deren Zuſammenſetzung die aller von dieſen Baſen und Säuren ſonſt noch gebildeten Salze auf Grund des von Richter Gefundenen indirect ableiten laſſe. Während der Ausführung dieſes Vorſatzes wurden Davy's Verſuche über die Reduction der fixen Alkalien, und daß die letzteren Metalloxyde ſeien, bekannt, und Berzelius ſelbſt fand 1808, daß wäſſeriges Ammoniak mit Queckſilber als dem electronegativen Pole einer galvaniſchen Säule in Berührung einen metallartigen Körper giebt, welchen er als durch Reduction des Ammoniaks entſtanden betrachtete. Die direct nicht ausführbare Beſtimmung des in dem Ammoniak angenommenen Sauerſtoffgehaltes erſchien ihm als indirect möglich; d. h. unter Benutzung des von Richter (S. 265) gefundenen Reſultates, daß in den verſchiedenen neutralen Metallſalzen derſelben Säure auf die nämliche Quantität der letzteren eine conſtante Menge Sauerſtoff neben ungleichen Mengen der verſchiedenen Metalle in den Baſen komme. Auch in dieſer Richtung ſetzte er jetzt ſeine Unterſuchungen über die Zuſammenſetzung der chemiſchen Verbindungen fort; dann wurde er, wie er weiter mittheilt, mit Dalton's Anſichten über die multiplen Proportionen bekannt, für welche er in den Reſultaten der bereits von ihm ausgeführten Analyſen eine ſolche Beſtätigung fand, daß ihn Dies veranlaßte, auch in dieſer Richtung ſeine Unterſuchung weiter auszudehnen. So vergrößerte ſich der Umfang der Arbeit, welche er bezüglich der Zuſammenſetzung chemiſcher Verbindungen und der hier ſich zeigenden Regelmäßigkeiten unternommen hatte, mehr und mehr, und er umfaßte ſchließlich die verſchiedenartigſten Verbindungen in einer Ausdehnung, von welcher Berzelius nach ſeinem eigenen Ausſpruch bei dem Beginne ſeiner experimentalen Unterſuchungen auch nicht entfernt eine Vorſtellung gehabt hatte. Er ſelbſt hat es hervorgehoben, daß ſeine Verſuche anfangs ganz andere Reſultate ergaben, als er erwarten zu ſollen glaubte; daß er dann bei Wiederholung der Verſuche

und durch Abänderung der dabei befolgten Methoden vorher begangene Irrthümer entdeckte und mit Hülfe besserer Verfahren eine größere Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Analysen und den theoretischen Berechnungen erhielt; daß die Vergleichung dieser Ergebnisse ihn stufenweise zu neuen Ansichten führte, welche wiederum experimentale Beweisführung nöthig machten, und daß auf diese Art seine Forschung an Umfang und Wichtigkeit zugenommen habe.

Charakteristisch ist in der That, wie im Gegensatze*) zu Dalton's Darlegung des von ihm über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen Gefundenen: wo von dem Allgemeinen aus zu dem Besonderen übergegangen wurde, bei Berzelius die Untersuchung enger abgegrenzter Gegenstände den Ausgangspunkt darbot und die zunächst gewonnene Erkenntniß von Regelmäßigkeiten mehr und mehr erweiternd schließlich zu ganz allgemeinen Lehren gelangen ließ: zu so umfassenden und wichtigen, daß man — einmal mehr die Zeit, von welcher an die Chemie wirklich wissenschaftlich bearbeitet worden sei, weiter vorrückend — behaupten zu können geglaubt hat**), erst seit der Feststellung dieser Lehren durch Berzelius sei die Chemie zu den exacten Wissenschaften zu rechnen gewesen. — Gehen wir darauf aus, einen Ueberblick zu gewinnen, in welcher Weise diese seine Forschungen vorschritten, deren Resultate er von 1810 an***) durch einzelne Abhandlungen den

*) Diesen Gegensatz hat Berzelius selbst 1815 (Thomson's Annals of Philosophy, Vol. V, p. 122) hervorgehoben.

**) So H. Rose in seiner Gedächtnißrede auf Berzelius (Abhandlungen der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1851, S. XXVIII).

***) 1810 machte Berzelius (Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXV, S. 274; Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. I, S. 257) die ersten vorgängigen Mittheilungen darüber, daß die verschiedenen Mengen Sauerstoff, welche sich mit derselben Quantität eines Metalles oder Schwefel vereinigen, unter sich in einfachen Verhältnissen stehen, daß für die Verbindungen des Schwefels mit Metallen Dasselbe gelte, und daß zwischen den Mengen Schwefel und Sauerstoff, welche sich

Chemikern mitgetheilt hat, bis zu dem Abſchluſſe derſelben, zu welchem er zunächſt 1818 in ſeinem „Verſuch über die Theorie der chemiſchen Proportionen“ kam.

Seinen „Verſuch, die beſtimmten und einfachen Verhältniſſe aufzufinden, nach welchen die Beſtandtheile der unorganiſchen Natur mit einander verbunden ſind“*), begann Berzelius mit dem Hinweiſe darauf, daß Berthollet die Verbindbarkeit der Körper nach ſtetig wechſelnden, Prouſt die nach beſtimmten: einzigen oder ſprungweiſe ſich ändernden Verhältniſſen behauptet habe; Prouſt's Anſicht ſei als die richtige zu betrachten, aber darüber ſei bisher noch Nichts bekannt geweſen, ob die ſprungweiſen Aenderungen der Zuſammenſetzungsverhältniſſe bei allen Körpern nach demſelben Geſetze ſtatthaben oder nicht. Zu einer Unterſuchung, welche einige allgemeinere Regelmäßigkeiten erſehen laſſen werde, ſei er dadurch veranlaßt worden, daß er den Sauerſtoffgehalt des Ammoniaks durch Rechnung habe finden wollen, wobei ſich ihm ergeben habe, daß in allen ſalzſauren Salzen diejenige Menge Baſe, durch welche eine conſtante Quantität der Säure neutraliſirt wird, die nämliche Menge Sauerſtoff enthalte. Wie merkwürdig, daß dieſe wichtigen Forſchungen ſammt der Erkenntniß von ſo viel Wahrem, die ſie gebracht

---

mit der nämlichen Quantität eines mit beiden Elementen verbindbaren Körpers vereinigen, ein conſtantes Verhältniß ſtatthabe. Seine Verſuche und die aus ihnen gezogenen Folgerungen legte er zunächſt ausführlicher dar in dem 1810 erſchienenen III. Theile der von ihm mit Hiſinger und Anderen veröffentlichten Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, aus welchen die hiehergehörigen Unterſuchungen von 1811 an durch Gilbert's Annalen (auf welche ich mich in dem Folgenden vorzugsweiſe beziehe) in deutſcher, durch die Annales de chimie in franzöſiſcher Sprache bekannt wurden.

*) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XXXVII, S. 249); eine Zuſammenfaſſung der von ihm in dieſer Unterſuchung erlangten Reſultate gab Berzelius damals auch in einem, zu Anfange des Jahres 1811 in den Annales de chimie, T. LXXVII, p. 63 veröffentlichten Brief an Berthollet, und in Schweigger's Journal für Chemie und Phyſik, Bd. II, S. 297.

haben, ausgingen von Voraussetzungen über die chemische Natur gewisser Verbindungen, welche später als unrichtige nachgewiesen worden sind: von den Voraussetzungen, daß das Ammoniak selbst sauerstoffhaltig sei und daß in den s. g. salzsauren Salzen (Chlormetallen) sauerstoffhaltige Basen mit sauerstoffhaltiger Säure vereinigt seien. Berzelius erinnerte hier daran, daß jener, den Sauerstoffgehalt der Basen in neutralen Salzen betreffende Satz schon 1796 durch Richter gefunden worden sei, dessen Zahlenbestimmungen zwar beinahe ohne Ausnahme unrichtig seien, dessen Berechnungen indessen doch vielleicht mehr Wahrheit enthalten, als man gewöhnlich glaube. Jene Constanz des Sauerstoffgehaltes in den Basen habe sich außer für salzsaure Salze auch für schwefelsaure bestätigt, aber nur bei Benutzung einzelner unter den damals vorliegenden Analysen und ohne daß die in beiden Reihen von Salzen erhaltenen Resultate unter einander in Uebereinstimmung gewesen wären. Weiter habe er gefunden, daß in den basischen salzsauren Salzen des Blei's und des Kupfers die Säure mit viermal so viel Base vereinigt sei, als in den neutralen. Während der weiteren Erforschung, auf was Dies beruhe, sei er mit Wollaston's Versuchen über die Verhältnisse, nach welchen sich Basen und Säuren zu neutralen und sauren Salzen vereinigen, bekannt geworden: Versuchen, welche mit Dalton's Hypothese in Beziehung stehen und sie zu bestätigen scheinen, daß bei Verbindung der Körper nach verschiedenen Verhältnissen die Mengen des einen, welche auf dieselbe Menge des anderen kommen, sich unter einander wie 1 : 2 : 3 : 4 u. s. w. verhalten. Dalton's Hypothese verspreche für die Verwandtschaftslehre ein solches Licht zu verbreiten, daß ihre Bestätigung als der größte Fortschritt anzusehen sei, welchen die Chemie als Wissenschaft zu ihrer Vervollkommnung je gethan habe. Unbekannt damit, wie Dalton seine Ansicht weiter ausgeführt und durch welche Versuche Dieser sie begründet habe, könne er nicht beurtheilen, ob seine eigenen Versuche die Dalton'sche Hypothese in ihrer ganzen Ausdehnung bestätigen oder sie mehr oder weniger mo-

dificiren. Was Berzelius ſelbſt damals nachweiſen zu können glaubte, war: daß, wenn zwei Körper, A und B, ſich in verſchiedenen Verhältniſſen mit einander verbinden, Dieſes immer nach folgenden feſt beſtehenden Proportionen geſchehe: 1A mit 1B (wo A und B beſtimmte, unter ſich verſchiedene Gewichtsmengen bedeuten), 1A mit 1½B oder vielleicht richtiger ausgedrückt 2A mit 3B, 1A mit 2B, 1A mit 4B, aber für das Vorkommen des Verhältniſſes 1A zu 3B ſei durch ſeine Verſuche noch kein Beiſpiel gegeben; ferner: daß, wenn zwei Körper, A und B, beide zu zwei anderen, C und D, Verwandtſchaft haben, die Mengen von C und von D, durch welche A geſättigt wird, ſich genau ſo unter einander verhalten, wie die Mengen von C und von D, durch welche B geſättigt wird. — Für dieſe Sätze gab Berzelius die experimentalen Belege*): für das Geſetz der multiplen Proportionen durch die Analyſe der verſchiedenen Oxydationsſtufen des Blei's, des Kupfers und des Eiſens, der ſchwefligen Säure und der Schwefelſäure, der neutralen und der baſiſchen ſalzſauren Salze des Kupfers und des Blei's, der verſchiedenen Schwefelungsſtufen des Eiſens u. a.; für die Conſtanz des Verhältniſſes der Gewichtsmengen Schwefel und Sauerſtoff, welche ſich mit derſelben Quantität eines Metalles vereinigen, durch die Analyſe des Bleiſulfids und des Bleioxyds, des Kupferſulfürs und des Kupferoxyduls; und durch zahlreiche Analyſen neutraler Salze der Salzſäure und der Schwefelſäure für die Conſtanz des Verhältniſſes zwiſchen denjenigen Mengen verſchiedener Säuren reſp. Baſen, welche dieſelbe Quantität einer oder der anderen Baſe, reſp. einer oder der anderen Säure neutraliſiren. Da gab er die Beweiſe dafür, daß wirklich in dem ſchwefelſauren Eiſenoxydul und dem ſchwefelſauren Bleioxyd Schwefel und Metall genau in demſelben Verhältniß enthalten ſind, wie in dem Eiſenfulfür und dem Bleiſulfid; da zeigte er, zunächſt für neutrale ſalzſaure und ſchwefelſaure Salze, daß in ſolchen Salzen die auf eine und dieſelbe Quantität Säure

*) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XXXVII, S. 254 u. 324.

kommenden Mengen verschiedener Metalloxyde die gleiche Menge Sauerstoff enthalten, und daß im schwefelsauren Bleioxyd der Sauerstoffgehalt der Base genau $^1/_3$ von dem Sauerstoffgehalte der Säure ist; und für genügend sicher hielt er es jetzt nachgewiesen, daß der Sauerstoffgehalt der mit derselben Quantität einer Säure neutrale Salze bildenden Mengen verschiedener Basen immer gleich groß sei, um darauf hin die Zusammensetzung von Basen auch indirect, aus der ihrer Salze ableiten zu können. Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen verschiedener Verbindungen, welche allerdings als einfache Consequenzen aus Dalton's Theorie betrachtet werden konnten aber bezüglich deren noch in keiner Weise festgestellt war, daß sie wirklich statthaben, — solche Regelmäßigkeiten wurden da von Berzelius mit einer Schärfe und Sicherheit erwiesen, die in der Chemie bis dahin ohne Beispiel war, und dadurch zu Fundamenten für Dalton's Theorie, deren die letztere noch entbehrt hatte; und wo die experimentale Beweisführung eine auch nur irgend etwas weniger strenge war und die für eine Verbindung direct gefundene Zusammensetzung nicht in befriedigendster Weise mit der aus den Zusammensetzungsverhältnissen anderer Verbindungen indirect erschlossenen übereinstimmte, war es Berzelius selbst, welcher darauf und auf die Nothwendigkeit aufmerksam machte, die hier noch verborgenen Ursachen eines kleinen Irrthumes zu erforschen. — Anwendungen von den allgemeineren Sätzen, die sich ihm bis dahin ergeben hatten, machte Berzelius nun*) namentlich, um aus den Analysen der Salze von Alkalien und Erden die Zusammensetzung dieser Basen abzuleiten. Auch die Zusammensetzung des Wassers und des Schwefelwasserstoffs bestimmte er jetzt genauer, als sie vorher bekannt gewesen war, und der Nachweis wurde gegeben, daß die Mengen Schwefel und Sauerstoff, welche sich mit derselben Quantität Wasserstoff verbinden, unter einander in dem

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 415.

nämlichen Verhältniſſe ſtehen, wie die, welche ſich mit derſelben Quantität eines Metalles vereinigen.

Eine Fortſetzung dieſer Unterſuchungen*) brachte außer Vervollkommnungen früher mitgetheilter Analyſen als eine allgemein ſtattfindende Geſetzmäßigkeit, daß in den neutralen Salzen der Sauerſtoffgehalt der Säure ein einfaches Multiplum von dem Sauerſtoffgehalt der Baſe ſei; oder, wie ſich noch allgemeiner ſagen laſſe, daß für zwei unter ſich in Verbindung eingehende ſauerſtoffhaltige Körper der Sauerſtoffgehalt des bei der electrochemiſchen Zerſetzung der Verbindung zum poſitiven Pole der Säule hingehenden Körpers immer ein einfaches Multiplum von dem Sauerſtoffgehalt des nach dem negativen Pole hingehenden Körpers ſei. Namentlich für die kohlenſauren Salze zeigte da Berzelius, daß der Sauerſtoffgehalt der Säure zwei- oder viermal ſo viel betrage als der der Baſe; für die neutralen phosphorſauren Salze glaubte er damals nachweiſen zu können, daß ſie in der Säure doppelt ſo viel Sauerſtoff als in der Baſe enthalten; weniger glücklich war er auch damals, wo er früheren Verſuchen Anderer über die Zuſammenſetzung der Arſenſäure und der arſenigen Säure noch Vertrauen ſchenkte, mit der Vermuthung, der Sauerſtoffgehalt der erſteren in neutralen arſenſauren Salzen möge das Zweifache von dem der Baſe ſein, und auf dieſelbe Menge Arſen enthalte die Arſenſäure anderthalbmal ſo viel Sauerſtoff als die arſenige Säure; an dem Sauerſtoffgehalt der Salzſäure nicht zweifelnd ſuchte er darzulegen, daß die Säure in den ſalzſauren Salzen zweimal, in den oxydirt-ſalzſauren (chlorſauren) Salzen achtmal ſo viel Sauerſtoff enthalte als die Baſe. Wir verweilen bei den Einzelnheiten dieſer Betrachtungen und Verſuche nicht; wichtig iſt uns hier aber, daß Berzelius der Erkenntniß, in Verbindungen aus zwei ſauerſtoffhaltigen Körpern ſtehen die Sauerſtoffgehalte der letzteren immer in einfachen Verhältniſſen, jetzt noch die

*) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XXXVIII, S. 161.

hinzufügte, auch der Sauerstoff des in Salzen enthaltenen Krystallwassers stehe zu dem der Base stets in einem einfachen Verhältniß, und Verbindungen unoxydirter Substanzen enthalten von diesen immer solche Mengen, daß, denke man sich dieselben oxydirt, dem Gesetze des einfachen Verhältnisses der Sauerstoffgehalte entsprochen wäre. Diese Sätze — welche uns auch zeigen, weßhalb noch so lange nachher die Ermittelung der bestimmten Proportionen von Verbindungen an die Vergleichung der Sauerstoffgehalte der Bestandtheile geknüpft wurde — betrachtete Berzelius als für unorganische Verbindungen gültig; auf seine Ansichten bezüglich der organischen komme ich später zurück. — In einer zweiten Fortsetzung seiner Untersuchungen über die bestimmten und einfachen Verhältnisse, nach welchen die Bestandtheile unorganischer Verbindungen mit einander vereinigt sind*), theilte Berzelius die Resultate seiner Versuche über die salpetersauren und die salpetrigsauren Salze mit, welche ihm früher bereits gefundene Regelmäßigkeiten — den constanten Sauerstoffgehalt in den dieselbe Quantität Säure neutralisirenden Mengen verschiedener Basen, die einfachen Verhältnisse zwischen den auf dieselbe Quantität Säure in neutralen und basischen Salzen kommenden Mengen einer Base z. B. — bestätigten, aber ihm auch Beweise dafür zu ergeben schienen, daß die Salpetersäure nicht aus Sauerstoff und Stickstoff in dem damals angenommenen Verhältnisse dieser Elemente bestehen könne, sondern der Stickstoff selbst als eine niedrigere, die Salpetersäure als eine höhere Oxydationsstufe eines unbekannten Elementes (er nannte es Ammonium) zu betrachten sei, wo man den Sauerstoffgehalt der Säure in den neutralen salpetersauren Salzen als das Sechsfache von dem der Base betragend anzunehmen habe. — Und eine dritte Fortsetzung **) folgte wiederum rasch, in welcher Berzelius namentlich darlegte, welche Gesetzmäßigkeiten bezüglich des in Verbindungen eingehenden Wassers

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XL, S. 162.

**) Daselbst, S. 235.

und welche für die Bildung von basischen Salzen und von Doppelsalzen statthaben. Er erörterte hier, daß eine große Anzahl von Säuren nicht wasserfrei dargestellt werden könne, sondern daß sie für sich möglichst entwässert noch so viel Wasser enthalten, daß das Verhältniß des Sauerstoffgehaltes des letzteren zu dem der wasserfreien Säure dasselbe sei, wie das des Sauerstoffgehaltes der Base zu dem der Säure in den neutralen Salzen der letzteren; namentlich die Resultate seiner Untersuchungen über vegetabilische Säuren (Weinsäure, Citronsäure und Oxalsäure) führte er hier als Beweise für die Ansicht an, welche er jetzt bestimmt aussprach und die so lange in der Chemie gegolten hat: man habe diese für sich möglichst entwässerten Säuren als Salze zu betrachten, in welchen das Wasser als Base enthalten sei. Für die verschiedenartigsten Basen zeigte er, daß in ihren Verbindungen mit Wasser der Sauerstoffgehalt des letzteren zu dem der wasserfreien Base in einem einfachen Verhältnisse steht. Durch eine große Zahl von Analysen stellte er weiter noch fest, daß der Krystallwassergehalt in Säuren und Salzen immer so viel beträgt, daß zwischen dem Sauerstoffgehalte des Krystallwassers und dem des basischen Wassers in den Säuren oder dem der Base in den Salzen ein einfaches Verhältniß besteht. Der bisher manchmal störend gewesenen Unsicherheit gegenüber, welche Salze einer Säure als neutrale zu bezeichnen seien, gab er jetzt die Vorschrift, ohne Rücksicht auf die Reaction solle man diejenigen Salze neutrale nennen, für welche der Sauerstoffgehalt der Base zu dem der Säure in einem ganz bestimmten, nur bei verschiedenen Säuren wechselnden Verhältnisse stehe, und Salze mit relativ geringerem oder größerem Sauerstoffgehalt in der Base saure oder basische. Für die Zusammensetzungsverhältnisse basischer Salze berichtigte er in Einzelnheiten und erweiterte er früher Gefundenes. Auch für Doppelsalze wies er jetzt durch neue Analysen nach, daß die Sauerstoffgehalte ihrer Bestandtheile: Basen, Säure, Wasser, unter sich in einfachen Verhältnissen stehen.

Auf die Zusammenfassung der von ihm nachgewiesenen

Regelmäßigkeiten, welche Berzelius hier*) gab, brauche ich nicht einzugehen. Was er durch die mühsamen Untersuchungen, an die ich jetzt erinnert habe und welche gegen die Mitte des Jahres 1811 bereits ausgeführt waren**), bezüglich der bestimmten Proportionen bei chemischen Verbindungen und der Gesetzmäßigkeiten, welche für sie obwalten, gefunden hatte und in welcher Form — die Verhältnisse der Sauerstoffgehalte der Bestandtheile oder der Substanzen, welche sich bei Oxydation sauerstofffreier Verbindungen bilden, stets als Anhaltspunkte für die Darlegung benutzend***) — er sie kennen gelehrt hat, ist aus dem Vorstehenden in genügender Weise zu ersehen. Ich habe den Bericht über diese Arbeiten von Berzelius etwas ausführlicher gegeben; gerne hätte ich noch ausführlicher gezeigt, welche Schwierigkeiten er damals zu überwinden, welches Talent und welche Ausdauer er zu bewähren hatte, Gesetzmäßigkeiten nicht etwa nur zu behaupten sondern wirklich nachzuweisen, die nachher als fast so selbstverständliche erscheinen, daß man selten nur an den Aufwand von Kraft denkt, welcher zu ihrer Feststellung nöthig gewesen war, — Regelmäßigkeiten, welche dann auch anderer, und von der durch Berzelius gewählten sehr abweichender Ausdrucksweise fähig waren, aber deßhalb nicht minder Dem zu Grunde lagen, was später über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen erforscht wurde. Was er gefunden hat, ist in Einzelnheiten berichtigt worden, die dem Ganzen der durch ihn für die Chemie gesicherten Erkenntniß gegenüber wenig erheblich sind; es ist erweitert, es ist namentlich anders gedeutet worden als von ihm, aber es ist deßhalb nicht weniger Grundsteine für das Lehrgebäude der Chemie, wie es jetzt dasteht, abgebend gewesen. Und daran, für das bereits Gefundene die allgemeine Gültigkeit noch in größerem Umfange

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XL, S. 230.

**) Vgl. daselbst, S. 331.

***) Der Sauerstoff, sagte Berzelius damals (a. e. a. O., S. 330) ausdrücklich, sei überall der Maßstab, nach welchem die Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen jeder Verbindung gemessen werden können.

zu zeigen: noch nicht genügend untersuchte Verbindungen genauer zu analysiren, auch an die Stelle früher erlangter Resultate berichtigte zu setzen, war Berzelius selbst fortan unablässig thätig *). Schon 1812 ließ er die Ergebnisse weiterer Untersuchungen über die Zusammensetzung von Oxyden und Schwefelverbindungen mehrerer Metalle **) bekannt werden und Ausführlicheres über die Oxyde des Antimons und die antimonsauren Salze, über die Oxyde des Zinns und die Verbindungen derselben mit Alkalien, und über das Verhalten des Tellurs zu dem Sauerstoff, dem Wasserstoff u. a. ***): Resultate, unter welchen einzelne allerdings von ihm selbst später noch berichtigt wurden. 1813 wurden seine Arbeiten über die Oxyde des Goldes, des Platins und einiger anderer Metalle ****) bekannt; 1814, was ihm neuere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und der Salze dieser Säuren †) ergeben hatten, und seine, vielfach auf neue experimentale Forschungen sich stützenden Versuche, die Atomgewichte der verschiedenen Elemente festzustellen ††); 1816, was er jetzt bezüglich der Zusammensetzung der Phosphorsäure, der phosphorigen Säure und der Salze dieser Säuren, und namentlich über das Verhältniß der Sauerstoffgehalte in den Salzen, richtiger als früher erkannte †††), und dann die wiederum neues

*) Die hierauf bezüglichen, uns zunächst in Betracht kommenden Arbeiten sind veröffentlicht in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie der Wissenschaften für 1812 und 1813 und in dem IV. bis VI. Theile der S. 320 erwähnten Afhandlingar, und außerhalb Schweden bekannt geworden durch Aufsätze in verschiedenen Zeitschriften, für welche letztere ich hier angebe, wann durch sie die einzelnen Untersuchungen zuerst gebracht wurden.

**) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLII, S. 282.

***) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. VI, S. 144, 284, 311.

****) Daselbst, Bd. VII, S. 43.

†) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLVI, S. 131.

††) Thomson's Annals of Philosophy, Vol. III, p. 52, 93, 244, 353.

†††) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. LIII, S. 393 und Bd. LIV, S. 31.

Material bringenden Untersuchungen, welche er als Versuche bezeichnete, die Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper behufs weiterer Entwickelung der Lehre von den chemischen Proportionen genauer zu bestimmen*). Aber so vielfach und mannichfaltig waren die in der jetzt überblickten Zeit von Berzelius veröffentlichten Untersuchungen, daß ich die hier gesteckten Grenzen überschreiten müßte, wollte ich vollständigere und auf den Inhalt der einzelnen Publicationen specieller eingehende Angaben zu machen versuchen. Eine ungefähre Vorstellung davon, wie unermüdlich er die Zusammensetzung der verschiedenartigsten unorganischen Verbindungen und die für sie statthabenden Regelmäßigkeiten bis 1818 zu erforschen bestrebt war, mag durch das Vorstehende vermittelt sein. Diesen Arbeiten traten gegen 1818 noch einige hinzu, welche durch andere Chemiker unter Berzelius' Leitung ausgeführt wurden und die hier auch nicht einzeln aufzuzählen sind.

So wurde der weitaus größere Theil des experimentalen Materiales erlangt, auf welches gestützt Berzelius im Jahre 1818 eine vollständigere Darlegung des über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen Erkannten versuchen konnte: der unorganischen Verbindungen vorzugsweise, und zwar der künstlich darzustellenden wie der einfacheren natürlich vorkommenden. Aber auch für weniger einfach zusammengesetzte Mineralien hatte er damals bereits nachgewiesen, daß sie den Gesetzen der chemischen Proportionen gleichfalls unterworfen sind. Schon 1811, gleich nach der Erkenntniß der einfachen Verhältnisse zwischen den Sauerstoffgehalten in zwei zu einer Verbindung zusammengetretenen sauerstoffhaltigen Körpern (vgl. S. 324), sprach er sich dahin aus**): da auch die Erdarten Metalloxyde seien, müssen alle krystallisirten, d. h. durch chemische Verwandtschaft gebildeten Mineralien nach solchen Proportionen zusammengesetzt sein, daß die Sauerstoffgehalte der Bestandtheile

*) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XXIII, S. 98, 129, 277.

**) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVIII, S. 214.

in einfachen Verhältnissen stehen, und unter diesem Gesichtspunkte seien die Analysen aller Mineralien zu wiederholen und zu prüfen; und dann noch einmal*), daß diese Regel der Mineralogie gewissermaßen eine mathematische Grundlage verschaffen und den Chemikern, welche sich mit Mineralanalysen beschäftigen, ein Prüfungsmittel an die Hand geben werde, sich zu überzeugen, in wie fern ihre Resultate richtig seien. Wie Smithson 1811 betrachtete jetzt auch Berzelius die Kieselerde als eine Säure, aber den Nachweis, daß dieselbe sich mit Basen nach bestimmten Proportionen, so daß die Verhältnisse der Sauerstoffgehalte einfache sind, vereinigt, gab der Letztere; und bald konnte Berzelius den Versuch machen, die Mineralien als chemische Verbindungen zu classificiren, die bezüglich ihrer Zusammensetzung und der für dieselbe gültigen Regelmäßigkeiten sich ganz den anderen unorganischen Verbindungen an die Seite stellen und für welche auch die (später zu besprechende) electrochemische Theorie anwendbar sei**). Dürftiger war damals noch die Kenntniß der Zusammensetzung organischer Verbindungen; doch war es auch wieder Berzelius, welcher für solche Verbindungen nicht etwa nur es annahm, daß auch sie nach den Gesetzen der chemischen Proportionen zusammengefügt seien, sondern durch Analysen, deren hinreichend genaue Ausführung damals die größten Schwierigkeiten bot, die Beweise dafür erbrachte. Nach der Bestätigung, daß vegetabilische Säuren in ihren Salzen dieselben Verbindungsgesetze ergeben, wie unorganische, und dem Nachweis, daß zwischen dem Sauerstoffgehalt auch einer solchen Säure und dem des Wassers in ihrem Hydrat oder dem der

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XL, S. 327.

**) Berzelius' Versuch, auf die Anwendung der electrochemischen Theorie und der Lehre von den chemischen Proportionen ein rein wissenschaftliches System der Mineralogie zu begründen, wurde in schwedischer Sprache 1814 veröffentlicht, und eine deutsche Uebersetzung in Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XI, S. 193, Bd. XII, S. 17 und Bd. XV, S. 277; in letzterer Zeitschrift (1815; Bd. XV, S. 301 u. 419) auch Berzelius' Zurückweisung einiger Einwürfe gegen sein Mineralsystem und die demselben zu Grunde liegenden Principien.

mit ihr zu neutralen Salzen vereinigten Basen ein für jede Säure ganz bestimmtes einfaches Verhältniß bestehe (vgl. S. 326), konnte er 1814 weiter noch Das als durch seine Versuche festgestellt betrachten, daß auch die Mengen der Elemente, aus welchen eine solche Säure zusammengefügt ist, bezogen auf die Gewichte dieser Elemente nach welchen sich die letzteren zu unorganischen Verbindungen vereinigen, unter einander in einfachen Verhältnissen stehen. Und daß Letzteres noch für andere organische Verbindungen, als nur für Säuren, der Fall sei, wurde damals auch schon dargethan. Darüber, wie sich die Erkenntniß der Zusammensetzung organischer Verbindungen ausbildete, habe ich später bei besonderer Besprechung dieses Gegenstandes eingehender zu berichten; das so eben in Erinnerung Gebrachte genügt, ersehen zu lassen, wie Berzelius das Zusammengesetztsein der Verbindungen nach bestimmten und unter sich durch gewisse Regelmäßigkeiten verknüpften Proportionen im Anschluß an seine Untersuchungen unorganischer Körper auch für die Producte der organischen Natur nachgewiesen hat.

Außer Zweifel gesetzt war also gegen 1818: die Elemente oder einfacher zusammengesetzte Substanzen vereinigen sich zu eigentlichen chemischen Verbindungen im Verhältnisse gewisser Gewichte oder einfacher Multipla derselben. Das war etwas thatsächlich zu Erweisendes und jetzt auch wirklich Erwiesenes. Darüber, welche Gewichte den einzelnen Elementen, oder einfacheren Verbindungen derselben, beizulegen seien, um die Zusammensetzung der sie enthaltenden Körper auszudrücken, konnten Versuche nicht entscheiden, sondern der Ansicht der einzelnen Chemiker blieb es anheimgestellt und ihrer Beurtheilung auf Grund von Erwägungen, welche sich auf noch anderes Thatsächliches oder auf theoretische Betrachtungen stützten, überlassen, welche von den Verbindungen, die aus denselben zwei Bestandtheilen nach verschiedenen Verhältnissen gebildet werden können, als Ein solches Gewicht des Einen auf Eins des andern enthaltend anzusehen sei, und für welche man anzunehmen habe, daß sie nach abgeänderten, aber nach einfachen Multiplen des

Gewichtes des einen oder des anderen Bestandtheiles abgeänderten Verhältnissen zusammengesetzt seien. In einem folgenden Abschnitte habe ich zu besprechen, welche Principien in dieser Beziehung für verschiedene Chemiker leitende gewesen sind. Aber wie auseinandergehend die Ansichten hierüber auch waren: unberührt davon blieb die Anerkennung, daß die Verbindungen in der jetzt noch einmal hervorgehobenen Weise nach chemischen Proportionen zusammengesetzt sind, und auch die der Anwendbarkeit des Verfahrens, welches Berzelius von 1813 an*) zur Angabe der Zusammensetzung der Verbindungen nach chemischen Proportionen erdacht und ausgebildet hat; die von Berzelius eingeführten chemischen Formeln haben sich, bei allen Abänderungen derselben in Einzelnheiten, im Wesentlichen so, wie er sie erfaßt hatte, erhalten, als den kürzesten und klarsten Ausdruck dafür abgebend, was man bezüglich der Zusammensetzung von Verbindungen erkannt zu haben glaubt.

Die Resultate der Untersuchungen darüber, nach welchen Gewichtsverhältnissen sich die Elemente zu Verbindungen und diese wiederum untereinander vereinigen, stellte Berzelius 1818 in seinem, auch uns in dieser Betrachtung einen Abschluß gewährenden Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Electrici-

*) Berzelius' früheste Mittheilung darüber, wie unter Beilegung bestimmter Zeichen an die Atomgewichte der Elemente die atomistische Zusammensetzung der Verbindungen einfach und übersichtlich auszudrücken sei, ist wohl die in Thomson's Annals of Philosophy, Vol. II, p. 359 gemachte. Thomson hat auch schon 1813 (daselbst, Vol. II, p. 32, 109, 167, 293), das atomistische Zusammensetzungsverhältniß von Verbindungen in der Art angegeben, daß er die Anfangsbuchstaben der Namen der Bestandtheile die Atomgewichte der letzteren bedeuten ließ, ohne jedoch chemische Formeln in dem Sinne zu schreiben, daß dem Atomgewicht jedes Elementes ein besonderes Zeichen beigelegt werde und die Formel geradezu ersehen lasse, welche Verbindung gemeint, wie diese und wie jeder in ihr enthaltene zusammengesetzte Bestandtheil zusammengesetzt sei.

tät*) zusammen. Was als Inhalt dieses Werkes durch den ersten Theil des Titels bezeichnet ist, umfaßte außer Solchem, was im Vorhergehenden bereits besprochen wurde, die später zu erörternden Ansichten, welche Berzelius über die Ursache der chemischen Proportionen in seiner Auffassung der atomistischen Theorie darlegte, und die, welche er bezüglich der den unzerlegbaren Körpern beizulegenden Atomgewichte und der entsprechenden Zusammensetzungsverhältnisse für ihre Verbindungen damals für die richtigen hielt; ferner die Anweisung, wie diese Verhältnisse und damit die qualitative und die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen durch chemische Zeichen und Formeln auszudrücken seien, und Tabellen über die Atomgewichte der Elemente, einer sehr großen Zahl von unorganischen Verbindungen und auch einiger organischer mit Angabe der Zusammensetzung derselben; endlich Bemerkungen über die von Berzelius gebrauchte Nomenclatur, im Anschluß an die schon früher**) von ihm für die weitere Ausbildung derselben gemachten Vorschläge. Was der zweite Theil des Titels bezeichnet: Berzelius' Ansichten über die chemischen Wirkungen der Electricität, kommt wie schon bemerkt uns auch noch später in Betracht. Soviel nur darf ich hier über den Inhalt eines Werkes angeben, das mächtig dazu beigetragen hat, der Lehre von den chemischen Proportionen Anerkennung zu sichern und das immer als ein Denkstein auf der Bahn des Vorschreitens der hierauf bezüglichen Kenntnisse dastehen wird.

Noch nach einer anderen Richtung hin war zu jener Zeit eine Regelmäßigkeit in den Verhältnissen festgestellt, nach welchen sich verschiedene Körper vereinigen. Nach Gewicht und nach

*) Veröffentlicht wurde dieses Werk 1818 in schwedischer Sprache, 1819 durch Berzelius selbst in französischer. Eine nach diesen beiden Ausgaben besorgte deutsche Uebersetzung erschien 1820, und nach ihr habe ich, wo es nöthig ist, hier citirt.

**) 1811, im Journal de physique, T. LXXIII, p. 253.

Maß, pondere et mensura, weiſe die Natur den eigentlichen chemiſchen Verbindungen beſtimmte Zuſammenſetzungsverhältniſſe an, hatte Prouſt, Klaproth's Anſichten Ausdruck gebend, 1806 behauptet (vgl. S. 239). Wie dieſe Behauptung ihrem erſten Theile nach durch die Erkenntniß der Geſetzmäßigkeiten, welche für die Zuſammenſetzung der Verbindungen nach dem Gewichte der Beſtandtheile derſelben ſtatthaben, Beſtätigung gefunden hatte, haben wir in dem Vorhergehenden betrachtet. Aber auch ihrem zweiten Theile nach beſtätigte ſie ſich, und befeſtigte ſie ſich gleichfalls dadurch, daß eine Geſetzmäßigkeit nachgewieſen wurde für die Volumverhältniſſe, nach welchen gasförmige Körper zu chemiſchen Verbindungen zuſammentreten: eine Geſetzmäßigkeit, welche wiederum nur ganz beſtimmte oder ſprungweiſe ſich ändernde Verhältniſſe als ſtatthabend zuließ und ſtetig wechſelnde ausſchloß.

Dieſe Geſetzmäßigkeit nachgewieſen zu haben, iſt eine der Leiſtungen, durch welche L. J. Gay-Luſſac (1778—1850) ſeinen Namen in der Geſchichte der Chemie unſterblich gemacht hat. Auf verſchiedene Abtheilungen der Naturwiſſenſchaft erſtreckte ſich die erfolgreiche Thätigkeit dieſes Forſchers, welcher zuerſt faſt mehr der Phyſik als der Chemie zugewendet bald ſein gründliches Wiſſen in der Phyſik und die von dieſer gebotenen Hülfsmittel für die weitere Ausbildung der Chemie nutzbar gemacht hat, um dann vorzugsweiſe der letzteren ſeine hervorragende Kraft zu widmen. Von den Reſultaten ſeiner phyſikaliſchen Unterſuchungen iſt in dieſer Geſchichte der Chemie nur derjenigen zu gedenken, welche für dieſe eine beſondere Wichtigkeit haben, und als gerade für die Erkenntniß der Geſetzmäßigkeit in der Zuſammenfügung und Zuſammenſetzung gasförmiger Körper wichtig des auch von ihm (1802) gefundenen, jetzt noch gewöhnlich nach ihm benannten Geſetzes, nach welchem die Ausdehnung elaſtiſch-flüſſiger Körper nicht nur eine gleichförmige ſondern auch bei den verſchiedenen derartigen Körpern gleich groß iſt, und des von ihm (1809) beſchriebenen Verfahrens, das ſpecifiſche Gewicht von Dämpfen zu ermitteln. Von ſeinen

Leistungen auf dem Gebiete der Chemie ist hier zunächst Eine zu besprechen; aber wie wäre bei dieser ersten Erinnerung daran, was unsere Wissenschaft Gay-Lussac verdankt, zu vergessen, daß er dieselbe nicht nur nach Einer sondern nach sehr verschiedenen Richtungen erheblichst gefördert hat, durch zahlreiche Arbeiten, unter welchen namentlich die über das Jod (1814) und die über das Cyan und dessen Verbindungen (1815) wahre Muster chemischer Untersuchungen abgegeben haben, und von welcher Bedeutung die von ihm gemeinsam mit Thénard ausgeführten Forschungen, u. A. die über die Alkalimetalle und die Benutzung der letzteren zu chemischen Zerlegungen (von 1808 an), über die Salzsäure und die von ihr sich ableitenden Substanzen (von 1809 an), über die Zusammensetzung organischer Verbindungen 1810 waren. Immer wird der Scharfsinn anerkannt bleiben, mit dem er beurtheilte, in welcher Richtung zur Erzielung besserer Einsicht in einen Gegenstand Versuche zu unternehmen seien; immer die Geschicklichkeit, mit welcher er Versuche anzustellen wußte, deren Ausführung für die damalige Zeit eine schwierige war und durch seine Anleitung Anderen erleichtert wurde; immer die Klarheit und Bestimmtheit, mit welcher er die Folgerungen aus den Resultaten der Versuche zog, dabei vermeidend, allzuweit über das thatsächlich zu Constatirende hinauszugehen. Und wenn sein Name fortleben wird als der eines Mannes, welcher für die reine Chemie eines ihrer Grundgesetze gefunden und außerdem vieles Wichtigste erforscht hat, so wird dabei auch daran gedacht werden, wie er für die Anwendung der Chemie in der Technik thätig gewesen ist und für die letztere die bessere Lösung chemischer Aufgaben ermöglicht hat.

Nach welchen Volumverhältnissen gasförmige Substanzen auf einander einwirken oder bei der Zersetzung von Verbindungen auftreten, war für eine ziemliche Zahl von Fällen schon gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts untersucht. Die Angaben, welche hierüber gemacht wurden, lassen nicht daran

zweifeln, daß man damals bereits daran glaubte, dieſe Verhältniſſe ſeien beſtimmte; ſie ermitteln zu wollen, würde ja ſonſt jedes Sinnes entbehrt haben, und dafür, wie ſie zu ermitteln ſeien, kam bei genaueren Forſchern jener Zeit, wie z. B. bei Cavendiſh, ſchon in Betracht, daß bei der Meſſung von Gasvolumen auf Druck und Temperatur Rückſicht zu nehmen ſei. Doch auch zu der Vermuthung könnte man ſich vielleicht verſucht finden, ſolche Verhältniſſe ſeien damals bereits als einfache betrachtet worden: wenn man daran denkt, daß z. B. Prieſtley 1775 angab, die Miſchung aus 2 Volumen brennbarer Luft mit 1 Volum dephlogiſtiſirter explodire ſtärker als die nach irgend einem anderen Verhältniß, und Watt 1783 dieſes Verhältniß als das, nach welchem dieſe beiden Luftarten ſich zu Waſſer vereinigen, nannte, oder wenn Prieſtley 1777 aus ſeinen Verſuchen mit Salzſäuregas und Ammoniakgas folgerte, beide Gaſe vereinigen ſich nach gleichen Volumen, oder wenn Cavendiſh 1785 als Reſultat ſeiner Verſuche veröffentlichte, die ſtärkſte Raumverminderung in Folge der Bildung von Salpeterſäure zeige ſich bei fortgeſetztem Durchſchlagen electriſcher Funken durch ein Gemiſche von 3 Volumen atmoſphäriſcher Luft auf 5 Volume dephlogiſtiſirter oder von 3 Volumen phlogiſtiſirter Luft auf 7 Volume dephlogiſtiſirter. Aber man würde irren, wollte man ſolche Ausſprüche für andere, als die geſuchten Volumverhältniſſe annäherungsweiſe und deßhalb nach ganzen Zahlen angebende, halten. Es wurde gar nicht daran gedacht, daß die Einfachheit ſolcher Verhältniſſe etwas Weſentliches ſein möge. Unterſuchungen, welche als genauere angeſtellt und betrachtet wurden, ergaben dann auch Verhältniſſe, welche keineswegs einfache waren: namentlich die in dem vorigen Jahrhundert von Cavendiſh, von Lavoiſier und von anderen franzöſiſchen Chemikern über die Bildung des Waſſers aus Sauerſtoffgas und Waſſerſtoffgas unternommenen Verſuche ergaben, daß auf 1 Volum des erſteren Gaſes eine etwas andere Menge als 2 Volume des letzteren kommen; wiederholt wurde etwas weniger als 2 Volume, bei einer Beſtimmung

aber auch etwas mehr gefunden, und es blieb dahin gestellt, welches Verhältniß das richtige sei. Es wurde nicht daran gedacht, daß dieses Verhältniß, oder ein anderes, die Volume zweier sich verbindender Gase oder die Zersetzung einer gasförmigen Verbindung zu gasförmigen Bestandtheilen betreffendes wirklich und genau ein einfaches sei; auf einen solchen Gedanken konnte man um so weniger kommen, da bis zu dem Ende des vorigen Jahrhunderts den verschiedenen Gasen ungleiche Ausdehnung durch die Wärme zugeschrieben wurde, und hiernach das Volumverhältniß zweier Gase, das etwa für eine gewisse Temperatur als ein einfaches sich ergeben hätte, bei jeder anderen Temperatur nicht mehr als ein solches zu betrachten gewesen wäre.

In dem Anfange dieses Jahrhunderts wurde durch Dalton (vgl. S. 291) und durch Gay-Lussac (vgl. S. 334) erkannt, daß gleiche Volume verschiedener Gase bei Einer Temperatur auch bei denselben anderen Temperaturen gleich große sind. Bald nachher, 1805, fanden A. von Humboldt und Gay-Lussac*), daß 1 Volum Sauerstoffgas sich mit genau 2 Volumen Wasserstoffgas — so genau, als Dies nur durch Versuche festgestellt werden kann — zu Wasser vereinigt, und besonders betont wurde bei der Mittheilung dieses Resultates, daß das eben angegebene Verhältniß für jede Temperatur gelte, sich bei der gleichen Ausdehnung der Gase nicht mit wechselnder Temperatur ändern könne. Was hier als Anhaltspunkt für die Erkenntniß geboten war, daß Gase nach einfachen Volumverhältnissen zu chemischen Verbindungen zusammentreten, wurde von Gay-Lussac aufgefaßt und weiter verfolgt, und 1808 konnte er in seiner berühmten Abhandlung über die Vereinigung der gasförmigen Substanzen unter einander**) als Resul-

*) Bei ihren Untersuchungen über die eudiometrischen Verfahren, Journal de physique, T. LX, p. 129.

**) Gelesen vor der Société philomatique zu Paris im Dezember 1808, veröffentlicht 1809 in den Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 207.

tat seiner Untersuchungen es aussprechen, daß die Gase sich nach sehr einfachen Verhältnissen mit einander verbinden und daß auch die Raumverminderung, welche bei der Verbindung statt hat, einem bestimmten Gesetze folge. — Gay-Lussac erinnerte hier an Proust's Behauptung bestimmter Verhältnisse für die chemischen Verbindungen und an Berthollet's abweichende Ansichten, an Dalton's Lehre, daß die Körper sich nach einfachen Verhältnissen ihrer Atome vereinigen, und an die von Berthollet dagegen geäußerten Zweifel. Die Vermuthung, das mit Humboldt gefundene einfache Volumverhältniß, nach welchem Wasserstoff und Sauerstoff Wasser bilden, könne sich auch bei den anderen Gasen wiederfinden, habe ihn Versuche über die Vereinigung des Fluorboron-, des Salzsäure- und des Kohlensäuregases mit Ammoniakgas anstellen lassen. Salzsäure- und Ammoniakgas verbinden sich nach genau gleichen Volumen zu neutralem Salz; 1 Volum Fluorborongas, je nach dem Ueberschusse des einen oder des anderen Gases und der Art der Versuchsanstellung, mit 1 oder mit 2 Volumen Ammoniakgas; in den verschiedenen Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak seien die Bestandtheile in solchen Mengen enthalten, daß diese für den gasförmigen Zustand den Verhältnissen 2 oder 1 Volum Ammoniak auf 1 Volum Kohlensäure entsprechen, und zwar seien auch Kohlensäure- und Ammoniakgas nach gleichen Volumen zu dem neutralen Salze vereinigt (als solches wurde damals das später als zweifach-kohlensaures Ammoniak benannte Salz bezeichnet). Der Schluß sei ein berechtigter, daß, wenn die Bestandtheile aller Salze im gasförmigen Zustand erhalten werden könnten, neutrale Salze immer aus der Vereinigung gleicher Volume dieser Bestandtheile resultiren würden. In anderen Salzen sei das Volumverhältniß der Bestandtheile stets ein einfaches, und ein solches finde sich auch für das Ammoniak, welches nach A. B. Berthollet's Versuchen*) als aus drei Volumen Wasserstoffgas

*) Diese Versuche wurden im Frühjahr 1808 bekannt, und als Resultat wurde aus ihnen, — noch ein Beispiel für die Verkennung der doch

auf 1 Volum Stickstoffgas zusammengesetzt zu betrachten sei, für die Schwefelsäure, in welcher nach Gay-Lussac's Versuchen 2 Volume Schwefligsäuregas auf 1 Volum Sauerstoff kommen, für die Kohlensäure, welche sich aus 2 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volum Sauerstoff zusammensetze, und für die verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs, sofern die für diese von H. Davy angestellten Gewichtsanalysen schließen lassen, daß auf 1 Volum Stickstoffgas im Stickoxydul ½, im Stickoxyd 1, in der Salpetersäure 2 Volume Sauerstoff kommen. Klar sei also, daß für die Vereinigung von Gasen nach Volum, auch wenn man jede solche Verbindung einzeln betrachte, einfache Verhältnisse bestehen, wie sie die Vergleichung der Zusammensetzung nach Gewicht nicht ergebe, wo nur bei verschiedenen Verbindungen derselben Bestandtheile sich eine Regelmäßigkeit zeige: die, daß die verschiedenen Mengen des einen Bestandtheiles gegenüber derselben Menge des anderen unter sich in einfachen Verhältnissen stehen. — Aber auch wenn eine Volumverminderung bei der Vereinigung von Gasen zu gasförmigen Verbindungen eintrete, stehe dieselbe in einem einfachen Verhältnisse zu dem Volum der Bestandtheile oder doch zu dem eines derselben. Gay-Lussac erörterte namentlich, daß bei der Vereinigung von 2 Volumen Kohlenoxydgas mit 1 Volum Sauerstoffgas 2 Volume Kohlensäuregas sich bilden, bei der Vereinigung eines gewissen Volumes Sauerstoffgas mit Kohlenstoff zu Kohlensäuregas oder mit Schwefel zu Schwefligsäuregas das Volum ungeändert bleibe, daß im Stickoxydulgas 1 Volum Sauerstoffgas mit 2 Volumen Stickstoffgas zu 2 Volumen, im Stickoxydgas 1 Volum Sauerstoffgas mit 1 Volum Stickstoffgas zu 2 Volumen, im Ammoniakgas 3 Volume Wasserstoffgas mit 1 Volum Stickstoffgas zu 2 Volumen vereinigt seien. — In einer sich anschließenden Abhandlung über

---

so nahe gefundenen einfachen Verhältnisse abgebend — abgeleitet, daß 1 Volum Ammoniakgas bei der Zersetzung 2,046 Volume Gasgemische liefere, wovon 1,545 Volume Wasserstoffgas und 0,501 Volume Stickgas.

den Salpetrigsäuredampf und die Anwendung des Stickoxydgases zur Eudiometrie*) suchte er weiter noch die von ihm gefundenen Regelmäßigkeiten dafür, die Zusammensetzung der Oxydationsstufen des Stickstoffs vollständiger zu ermitteln, in Anwendung zu bringen, und hier gab er eine Zusammenstellung darüber, was er bezüglich der Zusammensetzung nach einfachen Volumverhältnissen für solche Verbindungen, deren Bestandtheile den gasförmigen Zustand annehmen können, als festgestellt betrachtete, und wie die specifischen Gewichte gasförmiger Verbindungen aus denen der Bestandtheile und den für die Vereinigung der letzteren anzunehmenden Volumänderungen nach einfachen Verhältnissen sich in genügender Uebereinstimmung mit den Versuchsresultaten berechnen.

Wie sich erwarten läßt, war unter den Angaben, welche Gay-Lussac als das Statthaben der von ihm behaupteten Regelmäßigkeiten beweisend machte, noch eine oder die andere späterer Berichtigung bedürftig. Die übergroße Mehrzahl der von Gay-Lussac angeführten Thatsachen konnte jedoch kaum einen Zweifel daran zulassen, daß diese Regelmäßigkeiten wirklich statthaben; und Das wurde auch sofort fast allgemein anerkannt. Merkwürdiger Weise aber gerade von dem Forscher nicht, welcher ähnliche Regelmäßigkeiten, wie sie von Gay-Lussac für die Zusammensetzung nach Volum gefunden waren, vorher schon für die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nach Gewicht behauptet hatte. Dalton hatte in den Abschnitten der, 1810 veröffentlichten zweiten Abtheilung seines neuen Systemes des chemischen Wissens, welche so vorliegen wie er sie vor der Bekanntschaft mit Gay-Lussac's jetzt besprochenen Untersuchungen abgefaßt hatte, einfache Volumverhältnisse für die Vereinigung gewisser Gase wiederholt angegeben — so z. B., daß 2 Volume Wasserstoffgas sich mit 1 Volum Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen, oder, wie er bestätigt habe, Salzsäuregas und Ammoniakgas nach gleichen Vo-

*) Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 235.

lumen zusammentreten —, aber diese Angaben waren auch noch nicht in dem Sinne gemacht, daß die Einfachheit der Verbindungsverhältnisse etwas für diese Wesentliches sei. Im Gegentheil: in einem Anhange zu dieser zweiten Abtheilung seines Werkes sprach Dalton sich über die ihm inzwischen bekannt gewordenen Resultate Gay-Lussac's dahin aus, daß dieselben irrige seien. Was Dieser für die Verbindung gasförmiger Substanzen nach Volumen gefunden zu haben glaube, würde, sagte Dalton, mit dem von ihm selbst für die Verbindung nach Atomgewichten mit allgemeinerer Geltung Ermittelten ganz übereinstimmen, wenn es nachgewiesen werden könnte, daß gleiche Volume verschiedener Gase dieselbe Anzahl von Atomen oder solche Anzahlen, welche in einfachen Verhältnissen unter einander stehen, enthalten; diese Frage sei ihm schon früher in Betracht gekommen, aber die Ansicht, daß Dem so sei, habe er als unhaltbar aufgegeben. An einzelnen Beispielen suchte er nachzuweisen, daß Gay-Lussac's Hypothese, wie er die von diesem Forscher festgestellten Regelmäßigkeiten nannte, mit den Thatsachen in starkem Widerspruche stehe. Seiner Meinung nach sei Das für wahr zu halten, daß in keinem Falle die Vereinigung von Gasen ganz genau nach gleichen oder unter sich in einfachen Verhältnissen stehenden Volumen statthabe, und wo etwas Derartiges stattzuhaben scheine, beruhe es darauf, daß das Vereinigungsverhältniß nicht scharf genug bestimmt sei; die größte Annäherung an eine solche Regelmäßigkeit habe wohl für Sauerstoff- und Wasserstoffgas bei ihrer Verbindung zu Wasser statt, aber auch hier treten nach seinen verlässigsten Versuchen mit 1 Volum des ersteren Gases nicht genau 2 sondern 1,97 Volume des letzteren zusammen. Und Dalton gab da, gleichsam als Gegensatz zu der von Gay-Lussac mitgetheilten, eine Zusammenstellung über die Zusammensetzung gasförmiger Verbindungen nach den Volumverhältnissen ihrer gasförmigen Bestandtheile, welche allerdings nur in vereinzelten Fällen dem von Gay-Lussac Behaupteten Entsprechendes, in einer größeren Zahl von Fällen ihm Widersprechendes enthielt.

Die Einrede Dalton's hielt indeſſen die Anerkennung nicht auf, daß das von Gay-Luſſac Gefundene nicht etwa nur eine Hypotheſe ſei, wie der Erſtere es bezeichnete, ſondern etwas thatſächlich Erwieſenes. Wohl aber zeigte ſich, was bezüglich der Verbindungsverhältniſſe gasförmiger Körper durch Gay-Luſſac feſtgeſtellt war, als mit Dalton's Hypotheſe, daß die Vereinigung verſchiedener Körper zu chemiſchen Verbindungen auf dem Zuſammentreten der Atome der erſteren nach einfachen Verhältniſſen beruhe, ſehr wohl verträglich, und es gewann für die Beurtheilung, welche relative Gewichte man den Atomen verſchiedener Körper beizulegen habe, eine hervorragende Bedeutung. Die Beantwortung dieſer Frage war von der Aufſtellung der atomiſtiſchen Theorie durch Dalton an verſucht, als zum Ausbau dieſer Theorie durch Deutung experimental nachzuweiſender Regelmäßigkeiten in der Zuſammenſetzung der chemiſchen Verbindungen gehörig Darauf, welche Anſichten hierüber von Dalton ſelbſt, welche von anderen Chemikern für die richtigen gehalten wurden und auf die Geſtaltung unſerer Wiſſenſchaft Einfluß ausgeübt haben, bin ich bisher kaum eingegangen, wo ich vorzugsweiſe über die Erkenntniß jener Regelmäßigkeiten berichten wollte, wie ſie unabhängig von einer theoretiſchen Deutung derſelben zu erlangen war, wenn auch, was zu ihr beitrug, in Verknüpfung mit theoretiſchen Vorſtellungen dargelegt wurde und von den letzteren deßhalb ſchon in dem Vorhergehenden zu ſprechen war. In einem beſonderen Abſchnitte will ich über die Anſichten berichten, welche als auf die Ermittelung der relativen Atomgewichte der Körper bezügliche in der jetzt betrachteten Zeit und der zunächſt folgenden von Wichtigkeit waren.

Ausbildung der atomistischen Theorie bis gegen 1840; Bestimmung der Atom- oder Verbindungsgewichte der Elemente.

Wir haben in dem Vorhergehenden betrachtet, wie die Erkenntniß festen Fuß gewann, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen nach ganz bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sind; dann, wie man die Gesetzmäßigkeiten erkannte, welche diese Zusammensetzungsverhältnisse ganz bestimmte sein lassen. Wir haben gesehen, durch welche Forscher und welche Arbeiten die Wahrheit erfaßt und begründet wurde, daß die Elemente, oder einfacher zusammengesetzte Körper überhaupt, zu chemischen Verbindungen zusammentreten im Verhältnisse ganz bestimmter Gewichte oder im Verhältniß einfacher Multipla derselben Gewichte: so, daß die genaue Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung aller der Verbindungen, welche aus einer Anzahl unzerlegbarer oder einfacher zusammengesetzter Körper A, B, C, D . . . resultiren können, gegeben ist durch eine sichere Ermittelung der relativen Gewichte A, B, C, D . . ., welche diesen Körpern beizulegen sind, und des Verhältnisses, nach welchem diese Gewichte sich in den einzelnen Verbindungen vereinigt finden, — ob in dem Verhältniß A : B, oder A : 2B, oder 2A : 3B, u. s. w. Die Ermittelung der relativen Gewichte, mit welchen die Körper in Verbindungen eingehen und die wir passend als Verbindungsgewichte bezeichnen, ist nach mehreren Richtungen hin der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen geworden. — Man hat sich einerseits bemüht, die Verbindungsgewichte der verschiedenen Körper so genau zu er-

forſchen, als Dies nur durch analytiſche oder ſynthetiſche Verſuche erreichbar iſt, und blieb hier innerhalb des Kreiſes des experimental Feſtzuſtellenden, aber Dem ausgeſetzt, daß das Verhältniß der Verbindungsgewichte zweier Körper und Dem entſprechend das Verhältniß, nach welchem die Verbindungsgewichte dieſer Körper in einer gewiſſen Verbindung vereinigt ſeien, von Verſchiedenen verſchieden angenommen wurde. Ob das Kupferoxyd auf 100 Gewichtstheile Sauerſtoff 395,7 oder 394,5 Gew.-Th. oder welche dieſen Zahlen nahe kommende Menge Kupfer enthalte, konnte experimental unterſucht werden, und ſo auch ſich außer Zweifel ſetzen laſſen, daß innerhalb der Grenzen der für ſolche Beſtimmungen zu erzielenden Genauigkeit in dem Kupferoxydul auf die nämliche Menge Sauerſtoff doppelt ſoviel Metall kommt, als in dem Kupferoxyd; aber unentſchieden blieb, ob man das Verhältniß der Verbindungsgewichte des Sauerſtoffs und des Kupfers wie 100 zu 395 ungefähr oder wie 100 zu 790, im Kupferoxyd 1 und im Oxydul 2 Verb.-Gew. Kupfer auf 1 Verb.-Gew. Sauerſtoff oder im Kupferoxyd 2 und im Oxydul 1 Verb.-Gew. Sauerſtoff auf 1 Verb.-Gew. Kupfer annehmen ſolle. — Man hat andererſeits auch geſucht, bezüglich der Frage zu einer Entſcheidung zu kommen, welches unter mehreren möglichen Verbindungsgewichten man jedem der verſchiedenen Körper beizulegen und welche Verhältniſſe für die Zuſammenſetzung nach Verbindungsgewichten der Beſtandtheile man für die verſchiedenen Verbindungen anzunehmen habe: ſei es, daß man dieſe Frage mehr als eine der Zweckmäßigkeit auffaßte, wie ſich die Zuſammenſetzung der verſchiedenen Verbindungen in der einfachſten und überſichtlichſten Weiſe und für ähnliche Verbindungen als eine ähnliche ergebe, ſei es, daß man die Verbindungsgewichte der Körper als den Ausdruck der relativen Atomgewichte derſelben betrachtend es ſich zur Aufgabe ſtellte, die Atomgewichte der Elemente und die atomiſtiſche Zuſammenſetzung der Verbindungen ſo, wie Dies nach dem ganzen Stande des Wiſſens ſich am Wahrſcheinlichſten herausſtelle, anzugeben.

Was nach diesen verschiedenen Richtungen gearbeitet worden ist, ging so häufig zugleich auf die eine und die andere derselben ein, daß es nicht wohl gelingt, in gesonderter Betrachtung einen Ueberblick zu geben über Das, was vorzugsweise experimental zu Ermittelndes oder experimental zu Entscheidendes betrifft, und davon getrennt einen Ueberblick über die theoretischen Ansichten, welche aufgestellt wurden. In der gemeinsamen Berichterstattung, welche ich hier versuche, kann bezüglich des Ersteren eine vollständigere Mittheilung der da gefundenen Einzelresultate nicht beabsichtigt werden; auf die Angabe weniger Zahlen habe ich mich zu beschränken, welche zugleich zur Verdeutlichung theoretischer Ansichten dienen können, und von den letzteren darf ich nur solche besprechen, die sich — früher oder später — als einflußreichere erwiesen haben.

Die Aufstellung der Lehre, daß chemische Verbindung auf der Vereinigung der kleinsten Theilchen oder Atome der Bestandtheile nach einfachen Zahlenverhältnissen beruhe, war für Dalton verknüpft mit dem Versuche, die relativen Gewichte dieser Atome zu bestimmen. Er leitete diese Gewichte ab aus den Zusammensetzungsverhältnissen der Verbindungen; seine Atomgewichte waren Verbindungsgewichte — wenn auch Dalton selbst die letztere Bezeichnung nicht gebraucht hat*) —, so gewählt, daß die bekannten Verbindungen nach möglichst einfachen Zahlenverhältnissen zusammengesetzt seien. Das geht schon aus der ersten, von ihm 1803 entworfenen Atomgewichtstabelle (vgl. S. 292) hervor, wenn gleich eine Erläuterung der ihr zu Grunde liegenden Principien da nicht mitgetheilt wurde. Das zeigt sich auch in Dem, was dann, 1808, Dalton in der ersten Abtheilung seines neuen Systemes des chemischen Wissens darlegte. Als allgemeine Regeln dafür, aus wie viel Atomen der Bestandtheile und nach welchen Zahlenverhältnissen derselben man die

*) Die Bezeichnung Combining weights wurde 1813 von Th. Young in Dessen Introduction to Medical Literature gebraucht.

Atome der verſchiedenen Verbindungen zuſammengeſetzt anzunehmen habe, glaubte er da die folgenden geben zu können: Kenne man für zwei Körper A und B nur Eine Verbindung, ſo ſei bis zum Beweiſe des Gegentheiles zu vermuthen, daß ſie in ihrem Atome 1 (At.) A mit 1B vereinigt enthalte; ſeien zwei Verbindungen bekannt, ſo ſei zu vermuthen, daß das Atom der einen aus 1A + 1B, das der anderen aus 1A + 2B beſtehe; ſeien drei Verbindungen bekannt, ſo ſei zu erwarten, daß den Atomen derſelben die Zuſammenſetzungen 2A + 1B, 1A + 1B, 1A + 2B zukommen; bei Bekanntſchaft mit vier Verbindungen ſolle man für die Atome derſelben die Zuſammenſetzungen 2A + 1B, 1A + 1B, 1A + 2B, 1A + 3B erwarten; u. ſ. w. Ferner müſſe das ſpecifiſche Gewicht einer Verbindung 1A + 1B ſtets größer ſein, als das eines ebenſo zuſammengeſetzten Gemiſches ihrer Beſtandtheile, und das ſpecifiſche Gewicht einer Verbindung 1A + 2B größer als das eines eben ſo zuſammengeſetzten Gemiſches von 1A + 1B mit B. Aus der Anwendung dieſer Regeln auf Verbindungen von beſſer ermittelter Zuſammenſetzung folge, daß das Waſſer, das Ammoniak, das Kohlenoxyd Verbindungen 1A + 1B, die Kohlenſäure eine Verbindung 1A + 2B ſei, u. ſ. w., und Dem entſprechend leitete Dalton aus den ihm verläſſig erſcheinenden Analyſen dieſer und anderer Verbindungen die Atomgewichte der in denſelben enthaltenen Elemente ab. In der, 1810 veröffentlichten zweiten Abtheilung ſeines neuen Syſtemes räumte er aber doch ſchon die Möglichkeit ein, das Waſſeratom könne auch aus 2 At. Waſſerſtoff und 1 At. Sauerſtoff, oder vielleicht auch aus 1 At. Waſſerſtoff und 2 At. Sauerſtoff beſtehen, oder das Kohlenſäureatom aus 1 At. Kohlenſtoff und 1 At. Sauerſtoff, wo ſich das Verhältniß der Atomgewichte der in dieſen Verbindungen enthaltenen Elemente anders ergeben würde, als er es vorher angenommen hatte und jetzt im Weſentlichen auch immer noch als das Wahrſcheinlichere anſah. Das Verhältniß der Atomgewichte H, C und O — wenn wir die ſpäter eingeführten Zeichen jetzt ſchon in Anwendung bringen — ſetzte er alſo wie 1 zu 5 o. 5,4

zu 7, über seine Annahmen der Atomgewichte anderer Elemente giebt Auskunft, was S. 298 ff. mitgetheilt wurde und hier nicht wiederholt zu werden braucht; für mehrere dieser Annahmen legte er dar, was er als Gründe für dieselben betrachtete, aber weniger deutlich läßt sich Dies für andere, namentlich die Metalle betreffende ersehen. Die Atomgewichte einfacherer Verbindungen resultirten ihm aus dem einfachsten Ausdrucke des Verhältnisses, nach welchem die elementaren Atome darin anzunehmen seien (daß also z. B. das Atomgewicht des ölbildenden Gases durch C + H = 6 o. 6,4, nicht durch ein Multiplum davon, ausgedrückt sei). Die aus stärkeren Säuren und stärkeren, alkalischen oder erdigen Basen gebildeten neutralen Salze betrachtete er als aus 1 At. Säure und 1 At. Base zusammengesetzt, und ebenso die kohlensauren Salze der Erden und die dann als einfach-kohlensaure bezeichneten Salze der Alkalien.

Die von ihm für die richtigen gehaltenen Atomgewichte der verschiedenen Körper gab Dalton, wie er sich 1808 ausdrückte, in Wasserstoffatomgewichten an, deren jedes = 1 gesetzt sei. Es würde nicht daran zu erinnern sein, wie bei ihm und bei anderen Chemikern die Verbindungs- oder Atomgewichte der Körper in verschiedenen Zahlen ihren Ausdruck fanden, je nach der für ein gewisses Element als Ausgangspunkt für die Angabe der Verbindungsgewichte angenommenen Zahl, wäre die Wahl dieses Ausgangspunktes immer nur als eine Sache der Zweckmäßigkeit oder Convenienz betrachtet worden. Das war sie für Dalton, welcher von Anfang an die Atomgewichte der Körper auf das des Wasserstoffs = 1 bezog, weil es das kleinste ist, und welcher, wenn er später die Atomgewichte fast aller Körper durch ganze Zahlen ausdrückte, Dies doch nur deßhalb that, weil ihm die vorliegenden experimentalen Daten die gesuchten Größen nicht genauer abzuleiten gestatteten.

Das specifische Gewicht der Körper für den gasförmigen Zustand derselben gab für Dalton nur in so fern ein Hülfsmittel für die Ermittelung der relativen Atomgewichte ab, als Dies in den eben erinnerten von ihm aufgestellten Regeln ent-

halten iſt. Einfache Verhältniſſe zwiſchen den ſpecifiſchen Gewichten gasförmiger Körper und den Atomgewichten derſelben, einfache Verhältniſſe zwiſchen den Anzahlen von Atomen, welche in gleichen Volumen verſchiedener gasförmiger Körper anzunehmen ſeien, erkannte er nicht. Er ſuchte die relativen Volume der Atome ſolcher Körper zu ermitteln, in dem Sinne, daß er darunter das Volum je eines Atoms zuſammen mit der es umkleidenden Wärmeſphäre verſtand; und er ſprach 1808 davon, er habe früher die Anſicht gehegt, daß die Atome aller gasförmigen Körper dasſelbe Volum haben und in gleichen Volumen Sauerſtoff- und Waſſerſtoffgas gleich viele Atome enthalten ſeien; aber durch Betrachtungen, wie er ſie bezüglich der ſpecifiſchen Wärme verſchiedener Gaſe dargelegt habe, ſei er zu der Ueberzeugung gekommen, daß die Atome verſchiedener Gaſe, für gleichen Druck und gleiche Temperatur, nicht gleich groß ſeien. Außer den relativen Gewichten der Atome ſuchte Dalton, namentlich 1810, auch die relativen Durchmeſſer der Atome gasförmiger Körper, in dem jetzt erinnerten Sinne, zu ermitteln, und er betrachtete ſie als durch das Verhältniß der Cubikwurzeln aus den Quotienten gegeben, welche durch Diviſion der ſpecifiſchen Gewichte in die Atomgewichte erhalten werden. Er fand dieſe Durchmeſſer, bei Zugrundelegung unrichtiger Zahlen für die Atomgewichte ſowohl als für die ſpecifiſchen Gewichte, oft ſehr verſchieden und einfache Verhältniſſe nicht ergebend — für Waſſerſtoff, Sauerſtoff und Stickſtoff im Verhältniſſe von 1 zu 0,794 zu 0,747 z. B. —, manchmal auch nahezu gleich, wie er denn z. B. für Waſſerſtoff und Kohlenſäure es hervorhob, daß die Durchmeſſer ihrer Atome faſt genau gleich groß ſeien und folglich ein gewiſſes Volum Kohlenſäuregas eine eben ſo große Anzahl Atome enthalte, wie dasſelbe Volum Waſſerſtoffgas.

Daß Dalton die Geſetzmäßigkeit, welche für die Vereinigung gasförmiger Körper nach Volum ſtatthat, nicht erſah und noch nach der Entdeckung derſelben durch Gay-Luſſac an ſie

nicht glaubte, wurde S. 340 f. bereits beſprochen. Andere erfaßten dieſe Entdeckung um ſo lebhafter, auch als ein Hülfsmittel zur Beſtimmung der relativen Gewichte der kleinſten Theilchen verſchiedener gasförmiger Körper. Von den Anſichten, welche in der jetzt zu betrachtenden Zeit — nach dem Bekanntwerden der Dalton'ſchen Theorie und des Gay-Luſſac'ſchen Volumgeſetzes — zunächſt dargelegt wurden, haben einzelne erſt ſehr ſpät Einfluß auf die Geſtaltung der chemiſchen Lehren ausgeübt; aber jetzt ſchon iſt an ſie: namentlich an die von Avogadro und von Ampère ausgeſprochenen, zu erinnern.

Avogadro veröffentlichte 1811*) ſeinen „Verſuch eines Verfahrens, die relativen Gewichte der Elementarmolecüle der Körper und die Verhältniſſe zu beſtimmen, nach welchen dieſelben in Verbindungen eintreten". Ausgehend von Dem, was Gay-Luſſac gefunden: daß Gaſe ſich immer nach einfachen Volumverhältniſſen verbinden und das Volum der Verbindung, wenn dieſe ſelbſt gasförmig iſt, zu dem der Beſtandtheile in einem einfachen Verhältniſſe ſteht, und weiter erwägend, daß die Mengenverhältniſſe bei Verbindungen nur beruhen können auf der relativen Anzahl der ſich vereinigenden Molecüle und der reſultirenden zuſammengeſetzten, kommt er zu der Schlußfolgerung, daß auch ſehr einfache Verhältniſſe beſtehen müſſen zwiſchen den Volumen gasförmiger Subſtanzen und der Anzahl der darin enthaltenen einfachen oder zuſammengeſetzten Molecüle. Die zunächſt ſich bietende und allein als zuläſſig erſcheinende Hypotheſe ſei die, daß alle Gaſe in demſelben Volum die gleiche Anzahl integrirender Molecüle enthalten. Wolle man vorausſetzen, für gleiche Volume verſchiedener Gaſe ſei die Anzahl der darin enthaltenen Molecüle verſchieden, ſo ſei es unmöglich, einzuſehen, daß das den Abſtand der Molecüle beherrſchende Geſetz in allen Fällen ſo einfache Verhältniſſe ergeben könne, wie ſie nach dem thatſächlich Gefundenen als zwiſchen dem Volum und der Anzahl der Molecüle ſtatthabend anzunehmen ſeien.

*) Journal de physique, T. LXXIII, p. 58.

Avogadro ſucht zu zeigen, wie man ſich ſehr wohl den Abſtand der Molecüle in den verſchiedenen Gaſen gleich groß denken könne: ſo groß, daß ſie keine gegenſeitige Anziehung mehr auf einander ausüben, und dabei doch die Wirkung einer ungleichen Anziehung derſelben für den Wärmeſtoff begreiflich ſei; aber nicht darauf, ob ſeine Hypotheſe hierüber an ſich eine wahrſcheinlichere ſei, als eine andersartige Dalton's, ſtützt er ſich bei der Annahme gleich großer Diſtanzen zwiſchen den Molecülen bei verſchiedenen Gaſen (ſelbſtverſtändlich für dieſelbe Temperatur und denſelben Druck), ſondern darauf, daß nur ſie die einfachen Volumverhältniſſe bei der Verbindung von Gaſen erkläre. Dieſe ſpäter als Avogadro's Geſetz bezeichnete Annahme, daß in gleichen Volumen verſchiedener Gaſe gleich viele Molecüle derſelben enthalten ſeien, wird bei ihm als die zur Erklärung chemiſcher Thatſachen geeignete gemacht, keineswegs zur Erklärung phyſikaliſcher, und davon, daß das gleichartige Verhalten der verſchiedenen Gaſe gegen Druck und Temperatur ſie nöthig mache, iſt hier noch nicht die Rede. — Die Annahme ſelbſt giebt aber ein Mittel ab, für die Molecüle verſchiedener Gaſe die relativen Gewichte zu ermitteln, da die letzteren in dem Verhältniſſe der Gewichte gleicher Volume ſtehen müſſen. Aus den damals über die ſpecifiſchen Gewichte elaſtiſcher Flüſſigkeiten vorliegenden Daten leitet Avogadro das Verhältniß der Moleculargewichte für Waſſerſtoff, Sauerſtoff und Stickſtoff wie 1 zu 15 zu 13 ab, und das Waſſer muß ſich hiernach aus 2 Mol. Waſſerſtoff auf 1 Mol. Sauerſtoff, das Ammoniak aus 3 Mol. Waſſerſtoff auf 1 Mol. Stickſtoff, das Stickoxydul aus 2 und das Stickoxyd aus 1 Mol. Stickſtoff auf 1 Mol. Sauerſtoff zuſammenſetzen. Dieſer Betrachtungsweiſe ſcheint ſich Etwas entgegenzuſtellen: daß die Summen der Gewichte der ſich zu dieſen Verbindungen vereinigenden Molecüle nicht die Moleculargewichte der Verbindungen geben; denn nach dem Verhältniſſe der ſpecifiſchen Gewichte für den elaſtiſch-flüſſigen Zuſtand iſt das Moleculargewicht des Waſſers, immer bezogen auf das des Waſſerſtoffs als Einheit, nicht 17 ſondern 8,5,

das des Ammoniaks nicht 16 ſondern 8 u. ſ. w. Aber auch Das laſſe ſich im Einklange mit jener Annahme ganz gut erklären: durch die Vorausſetzung nämlich, daß die conſtituirenden Molecüle jedes unzerlegbaren Gaſes nicht je aus Einem Elementarmolecul beſtehen ſondern aus einer gewiſſen Anzahl unter ſich durch Anziehung zuſammengehaltener Elementarmolecüle, von welcher bei dem Eingehen in chemiſche Verbindung die Hälfte, ein Viertel u. ſ. w. ſich mit den in einem conſtituirenden Molecul eines anderen Gaſes enthaltenen Elementarmolecülen oder auch mit der Hälfte, dem Viertel u. ſ. w. der Anzahl derſelben vereinigen kann. Verſteht man unter Molecülen ſchlechthin die beſtimmter als conſtituirende oder integrirende Molecüle bezeichneten Vereinigungen von ſ. g. Elementarmolecülen, ſo treten zur Bildung von 1 Mol. Waſſer 1 Mol. Waſſerſtoff und ½ Mol. Sauerſtoff, zur Bildung von 1 Mol. Ammoniak ³/₂ Mol. Waſſerſtoff und ½ Mol. Stickſtoff zuſammen, u. ſ. w.; wenn zwei Gaſe ſich nach gleichen Volumen und ohne daß Volumverminderung eintritt zu einer gasförmigen Verbindung vereinigen, ſetzt ſich jedes Molecul der letzteren aus ½ Mol. des einen und ½ Mol. des anderen Beſtandtheiles zuſammen. Das erörtert Avogadro an einer Reihe von Beiſpielen, unter Hervorhebung Deſſen, in was ſeine Betrachtungsweiſe von der Dalton's verſchieden iſt. Klar, wenn auch nicht in der ſpäter gebräuchlich gewordenen Weiſe ausgedrückt, iſt von ihm ſeine Anſicht als dahin gehend dargelegt, daß, während Dalton für jeden Körper Eine Art kleinſter Theilchen oder Atome annimmt, die als gleichartige eine wahrnehmbare Menge eines Körpers zuſammenſetzen und mit ungleichartigen ſich zu chemiſchen Verbindungen vereinigen, Avogadro die Theilchen eines elementaren Gaſes, auf deren Abſtand das Volum deſſelben beruht, von denjenigen noch kleineren Theilchen derſelben Subſtanz unterſcheidet, welche die erſteren Theilchen zuſammenſetzen und mit andersartigen zu chemiſchen Verbindungen zuſammentreten; die erſteren Theilchen (unſere Molecüle) ſind die bei ihm als conſtituirende oder integrirende Molecüle, die letzteren (unſere Atome) die als Ele-

mentarmolecüle bezeichneten. Die relativen Gewichte der conſtituirenden Molecüle ſind die Gewichte der Volumeinheit für den Gaszuſtand und werden von ihm angegeben, bezogen auf das des Waſſerſtoffs als Einheit; das Gewicht des conſtituirenden Moleculs einer Verbindung iſt die Summe der Gewichte der zur Bildung derſelben zuſammentretenden Molecüle, dividirt durch die Anzahl der Volumeinheiten, welche die reſultirende Verbindung im Gaszuſtand erfüllt. Direct können die relativen Gewichte der conſtituirenden Molecüle für die Körper beſtimmt werden, deren ſpecifiſches Gewicht für den Gaszuſtand zu ermitteln iſt (zu den ſchon angeführten Molecülargewichten kommt darauf hin bei Avogadro u. a. auch noch das des Chlors = 32,8, das der Chlorwaſſerſtoffſäure = 17,4, das der ſchwefligen Säure = 30,9, das der Kohlenſäure = 20,7, das des Kohlenoxyds = 13,2); indirect können ſie abgeleitet werden aus der Annahme der Molecularverhältniſſe gewiſſer Verbindungen auf Grund von Analogien und der Kenntniß der entſprechenden Gewichtsverhältniſſe. Da z. B. in mehreren Fällen bei der Vereinigung von 2 Mol. eines Gaſes mit 1 Mol. eines anderen 2 Mol. gasförmiger Verbindung reſultiren, d. h. das Volum des einen Gaſes bei der Vereinigung mit einem halb ſo großen Volum des anderen ungeändert bleibe, und dieſes Conſtantbleiben des Volumes für den Uebergang des Sauerſtoffs in ſchweflige Säure und in Kohlenſäure conſtatirt ſei, ſo habe man für dieſe Verbindungen anzunehmen, ſie bilden ſich aus 1 Mol. Schwefel reſp. 1 Mol. Kohlenſtoff und 2 Mol. Sauerſtoff, und die bekannte quantitative Zuſammenſetzung dieſer Säuren ergebe dann das Molecülargewicht des Schwefels = 31,7, das des Kohlenſtoffs = 11,4, und mit dem letzteren Reſultate ſtehe weiter in Einklang, daß bei der Bildung des Kohlenoxyds Vereinigung von gleich vielen Molecülen der Beſtandtheile oder von gleichen Volumen derſelben ohne Condenſation, ſo wie Dies auch für andere ſolche Fälle gefunden ſei, ſtatthaben würde. Avogadro geht dann noch weiter, und glaubt auch für Oxyde, deren Molecülargewicht er nicht kennt,

das Verhältniß, nach welchem sich bei ihrer Bildung die Molecüle ihrer Bestandtheile vereinigen, auf Grund von Analogien vermuthungsweise ableiten zu können; aber es würde zu weit führen, wollte ich specieller auch darüber berichten, welche (von ihm selbst als weniger sichere betrachtete) Moleculargewichte er verschiedenen Metallen beigelegt hat. Nur Das habe ich noch anzugeben, daß er sich gegen Gay-Lussac's Ansicht (vgl. S. 338) ausspricht, daß allgemein neutrale Salze aus gleichen Volumen Säure und Base, diese gasförmig gedacht, d. h. aus gleich vielen Molecülen derselben sich zusammensetzen. — So viel bezüglich der Bestimmung der relativen Gewichte der constituirenden oder integrirenden Molecüle der Körper, welche zugleich mit der Aufsuchung der Zusammensetzung der Molecüle von Verbindungen aus Molecülen resp. Bruchtheilen der Molecüle der Bestandtheile der eigentliche Gegenstand von Avogadro's Untersuchung ist. Ungleich weniger deutlich und der Ueberschrift seiner Abhandlung (vgl. S. 349) kaum entsprechend ist, was er über die Gewichte der s. g. Elementarmolecüle sagt, aus welchen sich seiner Ansicht nach auch die constituirenden Molecüle der unzerlegbaren Körper zusammensetzen. Darüber, wie viele solcher Elementarmolecüle er in einem constituirenden annehme, und ob bei verschiedenen Elementen immer eine gleich große Anzahl, hat er sich nicht ausgesprochen; zu vermuthen, daß er das Letztere gemeint habe, bietet seine Abhandlung nur unsicheren Anhalt.

Der Inhalt dieser Abhandlung, auf welche wir jetzt als eine Grundlage für die Bestimmung der Moleculargewichte, für die Unterscheidung zwischen Molecülen und Atomen abgebend zurückblicken, blieb damals ohne jeglichen Einfluß auf die Gestaltung der Lehre von den Verbindungsverhältnissen der Körper; er wurde kaum beachtet. Das beruhte einigermaßen darauf, daß zu jener Zeit, wo eben erst die Chemiker angefangen hatten sich mit der Zurückführung der Zusammensetzungsverhältnisse der Verbindungen auf die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen der Bestandtheile zu beschäftigen, die Unterscheid-

ung von zweierlei Arten solcher Theilchen — physikalisch kleinster und chemisch kleinerer, wie später deutlicher als damals unterschieden wurde — diese Lehre eher zu compliciren als verständlicher zu machen schien. Aber gewiß beruhte es noch mehr darauf, daß Avogadro's Theorie dargelegt wurde, ohne irgend welche neue Thatsachen zu bringen. Wäre die Aufstellung seiner Theorie mit der Angabe und dem Nachweis von so wichtigem Thatsächlichem, wie es in Gay-Lussac's Volumgesetz den Chemikern geboten wurde, verknüpft gewesen oder hätte sie nur zu der experimentalen Entscheidung als wichtig betrachteter Fragen Veranlassung gegeben, so würde seine Mittheilung nicht so gänzlich vernachlässigt geblieben sein, wie Dies der Fall war: als eine rein speculative Beschäftigung mit einem der Chemie zugehörigen Gegenstande Seitens eines Mannes, von welchem auf diesem Gebiete des Wissens keine anderen Arbeiten bekannt waren, die zu der Beachtung jeder von ihm ausgesprochenen Ansicht veranlaßt hätten. Avogadro's Untersuchung, welche in Frankreich veröffentlicht wurde, erregte selbst hier so wenig Aufmerksamkeit, daß Ampère einige Jahre später erst nach der Abfassung einer Abhandlung, in welcher er eine ähnliche Betrachtungsweise entwickelte, von ihr Kenntniß erhielt; und wiederum gewann auch Ampère, der doch schon als Mathematiker sich einen angesehenen Namen gemacht hatte und den Fortschritten der Chemie mit Interesse folgte, dieser Betrachtungsweise unter den Chemikern zunächst noch nicht Anhänger.

Ampère veröffentlichte 1814*) in der Form eines Briefes an Berthollet, als Auszug aus einer damals vorbereiteten größeren Arbeit, einen Aufsatz „über die Bestimmung der Proportionen, in welchen sich die Körper vereinigen nach der Zahl und der Anordnung (disposition respective) der Molecüle, aus welchen ihre integrirenden Partikel zusammengesetzt sind." Auch er geht von Gay-Lussac's Entdeckung aus, welche ihm zu

*) Annales de chimie, T. XC, p. 43.

der Erfassung einer Theorie Veranlassung gegeben habe, die nicht nur die von diesem Chemiker gefundenen Thatsachen und die nachher gefundenen ähnlichen erkläre, sondern sich auch auf die Bestimmung der Proportionen einer großen Anzahl anderer, unter gewöhnlichen Umständen nicht gasförmiger Verbindungen anwenden lasse. Physikalische Betrachtungen, legt er nun dar, führen dazu, die Körper als aus allerkleinsten Theilchen zusammengesetzt zu betrachten, welche durch die ihnen eigenthümlichen Attractions- und Repulsionskräfte in Abständen von einander gehalten werden, die im Verhältnisse zu den Dimensionen dieser Theilchen unendlich groß sind; die Formen dieser Theilchen, die Ampère als Molecüle bezeichnet, üben also keinen Einfluß aus auf die Erscheinungen, welche die aus ihnen zusammengesetzten Körper zeigen, und die Erklärung dieser Erscheinungen muß man darin suchen, in welcher Weise sich diese Molecüle zu Dem gruppiren, was Ampère eine Partikel nennt. Jede Partikel sei hiernach als eine Vereinigung einer bestimmten Anzahl von Molecülen in bestimmter Stellung derselben zu betrachten, einen Raum einschließend, welcher unvergleichlich viel größer sei als das Volum der Molecüle; und damit dieser Raum drei unter sich vergleichbare Dimensionen habe, müssen in einer Partikel mindestens vier Molecüle vereinigt sein. Nach zwei Richtungen entwickelt nun Ampère weiter seine Ansichten: einerseits bezüglich des relativen Gewichtes der Partikel — kaum nöthig ist die Bemerkung, daß diese den jetzt als Molecüle bezeichneten Theilchen entsprechen — und der Zahl der in denselben enthaltenen Molecüle — welche letzteren Theilchen wir jetzt Atome nennen*) —, und andererseits be-

*) Ampère selbst hat später die letztere Bezeichnung, und die Ausdrücke Partikel und Molecüle in anderer Bedeutung als früher gebraucht. 1835 (Annales de chimie et de physique, T. LVIII, p. 432) verstand er unter einer Partikel ein unendlich kleines Theilchen eines Körpers, welchem noch der Aggregatzustand des letzteren zukomme; die Partikel bestehen aus Molecülen (von diesen enthalten gleiche Volume verschiedener Gase eine gleich große Anzahl), und diese aus Atomen (die Zahl und die Stellung der letzteren bedinge die Form des Moleculs).

züglich der Stellung, welche den letzteren in den Partikeln zukomme und die Form der Partikel bedinge; ich darf hier nur über das in erſterer Beziehung von ihm Gelehrte etwas eingehender berichten. Für die Ermittelung der relativen Gewichte der Partikel geht Ampère von der Vorausſetzung aus, daß in allen Gaſen bei derſelben Temperatur und demſelben Druck der Abſtand zwiſchen den Partikeln gleich groß ſei. Er ſagt, daß theoretiſche Gründe ihm dieſe Vorausſetzung zu unterſtützen ſcheinen, ohne ſie jedoch namhaft zu machen (auch er ſpricht hier nicht davon, daß das gleiche Verhalten der Gaſe bei Temperatur- und Druckänderungen einen ſolchen Grund abgebe); er betont vielmehr, daß ſeine Hypotheſe erſt durch die Uebereinſtimmung der Folgerungen aus ihr mit allen Beobachtungsreſultaten einen hohen Grad von Wahrſcheinlichkeit erlange. Gleiche Volume der verſchiedenen Gaſe repräſentiren nach dieſer Hypotheſe gleich viele Partikel, und aus dem über die Volumzuſammenſetzung gasförmiger Verbindungen aus gasförmigen Beſtandtheilen Bekannten ergiebt ſich, nach welchem Verhältniß eine Partikel einer Verbindung aus Partikeln der Beſtandtheile oder Bruchtheilen derſelben zuſammengeſetzt iſt: 1 Part. Stickoxyd aus ½ Part. Stickſtoff und ½ Part. Sauerſtoff, 1 Part. Chlorkohlenoxyd aus 1 Part. Chlor und 1 Part. Kohlenoxyd, 1 Part. Waſſer aus ½ Part. Sauerſtoff und 1 Part. Waſſerſtoff, 1 Part. Ammoniak aus ½ Part. Stickſtoff und ⅜ Part. Waſſerſtoff, u. ſ. w. Mache man die einfachſte und nach den Conſequenzen zuläſſige Annahme, daß die Partikel des Sauerſtoffs, des Stickſtoffs und des Waſſerſtoffs aus je 4 ſ. g. Molecülen zuſammengeſetzt ſeien, ſo ergebe ſich, daß 1 Partikel Stickoxyd 2 Mol. Sauerſtoff und 2 Mol. Stickſtoff enthalte, u. ſ. w. Aber für das Chlor müſſe man, nach Dem was über die Verbindungen deſſelben bekannt ſei, in jeder Partikel 8 Molecüle annehmen. Ampère wendet ſich dann zu der Betrachtung, welche regelmäßige oder ſymmetriſche Formen für einfacher zuſammengeſetzte Partikel, ſo daß die in dieſen enthaltenen Molecüle die Ecken der Formen markiren, vorausgeſehen werden können; in dieſe Be-

trachtung darf ich ihm hier nicht folgen, aber ohne mich allzu sehr in Einzelheiten einzulassen kann ich auch hier nicht darüber berichten, wie er für Körper, welche nicht gasförmig untersucht werden können und für deren Partikel er nicht das Gewicht noch (nach den von ihm für einzelne Elemente gemachten Annahmen) die Molecularzusammensetzung kennt, sich auf weitergehende Vermuthungen einläßt: daß man Voraussetzungen darüber zu machen habe, welche Formen und Molecularanzahlen den Partikeln von Verbindungen zukommen und in welchem Verhältnisse die Zahlen der darin enthaltenen Molecüle stehen, und daß man dann aus den Ergebnissen der Analysen auf das Verhältniß der Moleculgewichte der Bestandtheile schließen könne. Was er hierüber gesagt hat, was er bezüglich der Zusammensetzung einzelner Verbindungen als aus seinen Vorstellungen voraussehbar und durch Beobachtungen bereits bestätigt angeführt hat, übte nicht bloß damals keinen Einfluß darauf aus, welche theoretische Lehren über die chemischen Proportionen und auf was sie beruhen Geltung hatten oder fanden, sondern auch später kamen in der Chemie keine Ansichten in Aufnahme, die an den letztbesprochenen Theil der Ampère'schen Forschung wieder angeknüpft hätten. Und damit fällt der Grund weg, welcher mich zu etwas ausführlicherer Besprechung des anderen Theiles seiner Betrachtungen und der vorausgehenden von Avogadro veranlaßt hat.

Die Unterscheidung von mehrerlei Arten von Theilchen der Körper: solcher, auf deren Zahl und Abstand das Volum einer gewissen Menge eines Gases beruhe, und solcher, aus welchen sich die ersteren zusammensetzen, — diese von Avogadro und von Ampère behufs consequenter Deutung der von Gay-Lussac erhaltenen Resultate gemachte Unterscheidung fand bei den Chemikern keinen Anklang. Nur Eine Art kleinster Theilchen nahmen mit Dalton auch die anderen Repräsentanten unserer Wissenschaft an, welche damals der atomistischen Theorie

zustimmten. Die von Gay-Lussac gefundenen Resultate wurden dabei von ihnen anerkannt und benutzt, entweder in der Art, daß man jetzt die Verbindungsverhältnisse der Gase nach Volum genauer kenne und bei Kenntniß der specifischen Gewichte derselben auch auf die Zusammensetzung der Verbindungen nach Gewicht mit größerer Sicherheit schließen könne als früher, und daß man die Atomgewichte der Körper als in einfachen Beziehungen zu den specifischen Gewichten derselben für die Gasform stehend zu betrachten habe, oder in der Art, daß man die Gewichte gleicher Volume gewisser Gase als geradezu die relativen Gewichte der Atome derselben ausdrückend annahm.

Die in der nächsten Zeit nach der Aufstellung der atomistischen Theorie durch Dalton ausgeführten Arbeiten verschiedener Chemiker über die Gewichte, welche den Atomen der Elemente und der Verbindungen derselben beizulegen seien, greifen mehrfach in einander ein. Selbst wenn ich mich hier auf die Besprechung der Ansichten nur weniger Forscher beschränke, welche ganz vorzugsweise bei Vielen Zustimmung fanden, würde es verwirrend sein, wollte ich in streng chronologischer Ordnung über die uns hier in Betracht kommenden Publicationen berichten, da dabei der Ueberblick über die von demselben Forscher nach einander gemachten und unter sich in engerem Zusammenhange stehenden Mittheilungen noch mehr gestört würde, als es ohnehin unvermeidlich ist.

Für die Erkenntniß von Gesetzmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen der chemischen Verbindungen, so weit solche Erkenntniß durch experimentale Untersuchungen erlangt werden kann, hatte schon vor dem Bekanntwerden von Dalton's und Gay-Lussac's Resultaten und seitdem Berzelius unausgesetzt gewirkt, alles Das findend und nachweisend, an was S. 319 ff. erinnert wurde; aber erst etwas später ging er darauf ein, alle Ergebnisse der von ihm und Anderen ausgeführten Untersuchungen unter dem Gesichtspunkte der atomistischen Theorie in derjenigen Ausbildung der letzteren, welche ihm als

die richtige erschien, zusammenzufassen. Er kam namentlich bezüglich einzelner Atomgewichtsverhältnisse zu anderen Folgerungen als Dalton. — An den Ansichten des Letzteren, was die Principien der Atomgewichtsermittelungen betrifft, hielten dagegen Andere fest, und unter diesen ist hier namentlich Th. Thomson zu nennen, welcher frühe mit Dalton's Theorie vertraut geworden war, sie zuerst bekannt gemacht und für einzelnes in ihr Enthaltene Beweise beigebracht hatte (vgl. S. 294 und 296). Thomson war dann unablässig bemüht, die den Atomen der verschiedenen Körper beizulegenden Gewichte aus dem ihm über die Zusammensetzung der Verbindungen bekannt Gewordenen genauer zu bestimmen. Bei den Resultaten, welche sich ihm 1808 und 1810 bezüglich der Atomgewichte einer Anzahl von Säuren und Basen ergaben, wie bei anderen früheren Mittheilungen von ihm halten wir uns hier nicht auf, aber seiner 1813 veröffentlichten Abhandlung über die Dalton'sche Theorie der bestimmten Proportionen in chemischen Verbindungen *) ist hier zu gedenken, um des Einflusses willen, welchen sie für die Verbreitung dieser Theorie und die Annahme gewisser Atomgewichtsverhältnisse ausgeübt hat. Aus seiner Darlegung der Grundgedanken Dalton's hebe ich nur hervor, daß er die von dem Letzteren für die Beurtheilung des atomistischen Zusammensetzungsverhältnisses von Verbindungen gegebenen Regeln (vgl. S. 346) als richtige anerkennt und etwas undeutlich auch davon spricht, das Verhältniß der Atomgewichte zweier Elemente lasse sich ermitteln durch Aufsuchen der kleinsten Mengen derselben, die in ihren Verbindungen (es ist nicht angegeben, in welchen Mengen der letzteren) enthalten seien. Welche Betrachtungen er auch anstellt, kommt er zu dem Resultate, daß die Gewichte von 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff im Verhältnisse von 7,5 zu 1 stehen, und das Volumverhältniß der beiden Gase bei der Wasserbildung zeigt ihm, daß ein gewisses Volum Wasserstoff nur halb so viele Atome enthalte, als ein gleiches

*) In seinen Annals of Philosophy, Vol. II, p. 32, 109, 167, 293.

Volum Sauerstoff. Diese beiden Elemente geben ihm dann die Ausgangspunkte für die Bestimmung der Atomgewichte anderer ab: unter Annahme solcher Atomgewichte für die verschiedenen Elemente, daß in den Verbindungen der letzteren mit Sauerstoff oder Wasserstoff auf 1 Atom des einen Bestandtheiles immer eine ganze Zahl von Atomen des anderen komme (wie denn auch die Verbindungen, welche nach Dalton's so eben in Erinnerung gebrachten Regeln als zwischen zwei Elementen vorkommende anzunehmen sind, durchweg in einem Atom 1 At. eines Elementes enthalten). Das Gay-Lussac'sche Volumgesetz half für die Ermittelung der Atomgewichtsverhältnisse Nichts mit; es sei genügend nachgewiesen, meinte zwar Thomson, und stehe offenbar in Verknüpfung mit Dalton's Theorie, aber wenn er dabei sagte, es sei schön und einfach, so fügte er doch nur hinzu: und von großem Nutzen für die praktische Chemie, ohne ihm weiter Bedeutung auch für die theoretische zuzugestehen. — Die Atomgewichte bezog er jetzt nicht mehr auf das des Wasserstoffs als Einheit, sondern sich anschließend an Wollaston und Berzelius, welche damals bereits die Vergleichung der Atomgewichte anderer Elemente mit dem des Sauerstoffs zweckmäßiger fanden, that Dies nun auch Thomson, welcher zunächst hervorhob, daß factisch die Atomgewichte der meisten Elemente aus der Zusammensetzung von Sauerstoffverbindungen der letzteren abgeleitet werden, und der Sauerstoff in eine größere Zahl von Verbindungen eingehe, als irgend ein anderer bekannter Körper. Er setzte das Atomgewicht des Sauerstoffs $= 1$, und den von ihm dann mit den nöthigen Motivirungen mitgetheilten Tabellen entnehme ich die folgenden Atomgewichtsbestimmungen für einige vorzugsweise wichtige Elemente, wobei ich um der Abkürzung willen schon die später erst eingeführten Zeichen gebrauche und zu besserer Beurtheilung auch die auf $O = 8$ bezogenen entsprechenden Zahlen in Klammern beisetze:

O	1,000 (8,00)	K	5,000 (40,00)	Cu	8,000 (64,00)
H	0,132 (1,06)	Na	5,882 (47,06)	Fe	6,666 (53,33)
C	0,751 (6,01)	Ca	2,620 (20,96)	Sn	14,705 (117,64)
N	0,878 (7,02)	Ag	12,618 (100,94)	Pb	25,974 (207,79)
S	2,000 (16,00)	Hg	25,000 (200,00)	Zn	4,315 (34,52)

Von Wichtigkeit ist uns bezüglich der von Thomson damals gegebenen Zahlen namentlich Eins: wie ihre Annahme offenbar beeinflußt ist durch die Vorstellung, in den Atomen von Verbindungen sei stets von dem einen Bestandtheil 1 Atom enthalten. Das ist — ohne daß es ausdrücklich als eine Grundregel ausgesprochen wäre — durchgeführt in allen von Thomson angegebenen atomistischen Zusammensetzungsverhältnissen, fast strenger noch, als es bei Dalton*) der Fall gewesen war. Diese Verhältnisse seien für Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure und Untersalpetersäure $2N+O$, $N+O$, $N+2O$ und $N+3O$, für Ammoniak $N+2H$. Mit dem Verhältniß $K+O$ für Kali ist das $K+3O$ für ein Kaliumhyperoxyd vereinbar, aber dem Natron wird das Verhältniß $Na+2O$ um eines Hyperoxydes $Na+3O$ willen beigelegt. Für das Blei wird das obenstehende Atomgewicht angenommen, weil dann drei bekannten Oxyden desselben die Verhältnisse $Pb+2O$, $Pb+3O$ und $Pb+4O$ zukommen; dem Zink das obenstehende Atomgewicht, weil dann das Verhältniß des einzigen bekannten Oxyds desselben durch $Zn+O$ ausgedrückt ist. Dalton hatte für die alkalischen und erdigen Basen solche Atomgewichte angenommen, daß dieselben auch Neutralisationsgewichte seien; bei Thomson ist Dies nicht mehr der Fall. Aehnliche Verbindungen erhalten nach dem Letzteren öfters verschiedene atomistische Zusammensetzungsverhältnisse: auf 1 At. Base kommen z. B. in den neutralen Salzen von Kali und Zinkoxyd 1, in denen von Natron und Bleioxyd 2 At. Säure. — In seiner Abhandlung

*) welcher z. B. 1808 (vgl. S. 299, Anmerk.) nach den damals von ihm angenommenen Atomgewichten 1 At. salpetrige Säure als aus 2 At. Stickstoff und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet hatte; er war indessen der Ansicht, 1 At. salpetrige Säure bestehe aus 1 At. Stickoxyd und 1 At. Salpetersäure.

iſt noch Etwas als bemerkenswerth hervorgehoben: ſetze man das Atomgewicht des Sauerſtoffs = 1, ſo finde man die Atomgewichte von acht Elementen durch ganze Zahlen ausgedrückt; aber nur für Ein Element ſei dieſes Gewicht ein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem des Waſſerſtoffs, und halte man daran feſt, das letztere = 1 zu ſetzen, ſo bekomme man für die Atomgewichte faſt aller anderen Elemente Zahlen mit Bruchziffern.

Ich habe mit dem Vorhergehenden zu der Gewinnung einer richtigeren Vorſtellung darüber beitragen wollen, wie weit in der Ermittelung der Atomgewichte der Elemente und der atomiſtiſchen Zuſammenſetzung von Verbindungen der bedeutendſte Anhänger der atomiſtiſchen Theorie in England im Anſchluß an Dalton's Anſichten und von Berzelius', Gay-Luſſac's u. A. Unterſuchungen nur die damals bekannten Verſuchsreſultate benutzend 1813 kam*). Mit den hierbei erlangten Folgerungen ſind die von Berzelius zu derſelben Zeit gewonnenen eben ſo wohl zu vergleichen, als mit den von ihm ſelbſt und von Anderen ſpäter nach Erkenntniß von noch mehr Thatſachen für richtig gehaltenen.

Schon 1813 ſprach ſich Berzelius dafür aus, daß man für die Angabe der Zuſammenſetzung der Körper von Gay-Luſſac's Entdeckung der Verbindung von Gaſen nach einfachen Volumverhältniſſen auszugehen habe. In einer Abhandlung über die Natur des Stickſtoffs, des Waſſerſtoffs und des Ammoniaks erläuterte er gelegentlich**), in welcher Weiſe er die beſtimmten Proportionen von Verbindungen ausdrücke. Bekannt ſei, daß mit 1 Volum eines gasförmigen Körpers ſich 1, 2, 3

*) Deßhalb habe ich hier nicht darauf einzugehen, daß Thomſon ſchon von 1814 an in den Fortſetzungen zu ſeiner S. 359 citirten Abhandlung das Atomgewicht einzelner Elemente (zunächſt das des Stickſtoffs), namentlich auf Grund von neueren Unterſuchungen Berzelius', anders annahm als vorher.

**) Annals of Philosophy, Vol. II, p. 359.

u. s. w. Volume eines anderen Gases vereinigen. Bestimme man die Gewichte der Körper, welche gleichen Volumen derselben für den gasförmigen Zustand zukommen, so habe man die Gewichte dieser Körper, die nach einfachen Verhältnissen zu Verbindungen zusammentreten, und zweckmäßig beziehe man diese Gewichte auf das des Sauerstoffs, da der letztere den Angelpunkt der Chemie abgebe und in die meisten Verbindungen eingehe; es sei klar, daß man damit auf Dasselbe komme, was Dalton's Atomgewichte seien, aber er (Berzelius) habe den Vortheil, seine Zahlen nicht auf eine Hypothese sondern auf eine gut bekannte und bewiesene Thatsache zu gründen. Die den verschiedenen Elementen hiernach zukommenden Gewichte lasse er durch die chemischen Zeichen für die ersteren: S, Sn, C, Cu u. s. w. repräsentirt sein, und damit habe man alles zum Schreiben und Verstehen seiner chemischen Formeln Nöthige. Das Einzige, was zu allgemeinerer Anwendung derselben übrig bleibe, sei, das specifische Gewicht der Körper für den Gaszustand genau zu ermitteln, und damit wolle er sich in einer nachfolgenden Abhandlung beschäftigen.

Dieses Einzige war nun allerdings noch recht viel, gerade für diejenigen Elemente, welche Berzelius da als Beispiele für die Beilegung chemischer Zeichen namhaft machte. — Die versprochene Abhandlung erschien bald*), als ein „Versuch über die Ursache der chemischen Proportionen und über einige auf sie bezügliche Umstände, nebst einem kurzen und bequemen Verfahren, sie auszudrücken". Berzelius begann sie mit der Besprechung, wie sich Berthollet's Verwandtschaftstheorie zu den Gesetzen der chemischen Proportionen stelle, und äußerte sich dahin, daß die Ansichten Berthollet's über die Wirkungen der Körper im Verhältniß ihrer chemischen Massen u. s. w. (vgl. S. 228 ff.) mit der Anerkennung dieser Gesetze keineswegs unverträglich seien, so lange es sich nur darum handle, wie die

*) Annals of Philosophy, Vol II, p. 443.

Körper in Lösungen auf einander einwirken*). — Er wendete sich dann zu der Betrachtung der Ursache der chemischen Proportionen. Hier trat er der atomistischen Theorie als der wahrscheinlichsten und der den Erfahrungen am Meisten entsprechenden bei. Er legte seine Auffassung derselben dar: Die Körper bestehen aus kleinsten Theilchen oder Atomen, welche nicht mechanisch weiter theilbar sind. Die Atome aller Körper sind als kugelförmig und gleich groß anzunehmen. Zu wahrnehmbaren Massen lagern sich gleichartige Atome zusammen, zu chemischen Verbindungen vereinigen sich ungleichartige, so daß sie sich berühren und unter Ausgleichung der ihnen anhaftenden entgegengesetzten Electricitäten. Ein zusammengesetztes Atom könne nicht kugelförmig sein, sondern in ihm seien die es zusammensetzenden Atome linear oder nach zwei oder drei Dimensionen geordnet. Zusammengesetzte Atome, die aus zwei Elementen gebildet sind, heißen erster Ordnung; aus mehr Elementen gebildete kommen nur in organischen Substanzen oder aus solchen erhaltenen vor und werden organische genannt; aus zwei oder mehr zusammengesetzten Atomen erster Ordnung gebildete heißen zweiter Ordnung. Ein zusammengesetztes Atom erster Ordnung könne auf 1 Atom des einen Elementes höchstens 12 Atome des anderen enthalten, da höchstens 12 Kugeln Eine von gleicher Größe berühren können. Es widerstreite vernünftiger Ueberlegung, wenn man ein zusammengesetztes Atom der ersten Ordnung als aus 2 oder mehr Atomen A und 2 oder mehr Atomen B (z. B. als aus $2A + 2B$, $2A + 3B$, $7A + 7B$ u. s. w.) zusammengesetzt betrachten wolle, denn da sei kein Grund dafür zu ersehen, weßhalb ein so zusammengesetztes Atom nicht schon mechanisch zu mehreren einfacheren getheilt werden könne, und mit solchen Zusammensetzungsverhältnissen sei das Statthaben bestimmter Pro-

*) Auf diese Unterscheidung verschiedener, früher gemeinsam behandelter Gegenstände (vgl. S. 243), wie sie in ähnlicher Weise auch Gay-Lussac in der S. 337 besprochenen Abhandlung gemacht hatte, kam Berzelius auch später, z. B. 1818 in seinem Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen zurück.

portionen faſt ganz unverträglich. Alſo müſſe für jede Verbindung aus zwei Elementen angenommen werden, daß in ihrem Atom von dem einen 1 Atom enthalten ſei. Berzelius ſah die Schwierigkeit der Durchführung dieſer ihm als nothwendig erſcheinenden Anſicht wohl ein; in einzelnen Fällen half er ſich damit, daß er die aus 1 At. A + 1 At. B zuſammengeſetzte Verbindung zweier Elemente als noch unbekannt betrachtete (da z. B. für dieſelbe Menge Eiſen die Sauerſtoffmengen im Oxydul und im Oxyd ſich wie 2 zu 3 verhalten, ſei das Oxydul als Fe + 2O, das Oxyd als Fe + 3O zu betrachten und die Exiſtenz einer Verbindung Fe + O zu vermuthen), aber für andere erklärte er doch ſelbſt, er wiſſe ſie noch nicht mit der atomiſtiſchen Theorie, d. h. ſeiner Auffaſſung derſelben, in Einklang zu bringen. — Dann zog er die Verbindung der Gaſe nach Volum in Betracht. Das von Gay-Luſſac entdeckte Geſetz würde ein für alle Körper unter den Umſtänden gültiges ſein, unter welchen ſie alle gasförmig wären. Es entſpreche dieſes Geſetz ganz dem für die Vereinigung der Körper nach Atomen Dargelegten; das Verbindungsverhältniß 1 Vol. eines Gaſes mit 1½ eines anderen komme bei elementaren Körpern nie vor, ſei für zuſammengeſetzte allerdings manchmal noch anzunehmen, aber theoretiſch ſei die Vorausſetzung unzuläſſig, daß ſich 2 Vol. A mit 3 u. ſ. w. Vol. B verbinden, denn ſonſt ſehe man nicht ein, weßhalb nicht auch 4 Vol. A ſich mit 5 Vol. B, 9 Vol. A ſich mit 9 Vol. B u. ſ. w. verbinden ſollten; auch hier müſſe immer 1 Volum des einen Beſtandtheiles als in Verbindung eingehend gedacht werden. Beide Betrachtungsweiſen für die Zuſammenſetzung der Verbindungen ſtimmen alſo überein; was nach der einen ein Atom genannt werde, ſei nach der anderen ein Volum, und man habe elementare Volume und zuſammengeſetzte Volume erſter und zweiter Ordnung zu unterſcheiden. Die Volumtheorie habe der Atomtheorie gegenüber den Vortheil, auf eine gut nachgewieſene Thatſache und nicht auf eine Hypotheſe gegründet zu ſein, und nur den Nachtheil, daß Körper exiſtiren, welche man ſich unmöglich in Gasform denken könne. Die Zuſammen-

setzung der Körper nach Gewicht lasse sich am Besten so ausdrücken, daß man angebe, wie viele Volume der Bestandtheile zusammengetreten seien; dazu müsse man die specifischen Gewichte der Elemente in Gasform, d. h. die Gewichte der Volumeinheit kennen, und diese Gewichte beziehe man am Besten auf das des Sauerstoffs. Directe Bestimmung des Verhältnisses dieser Gewichte lassen unter den Elementen nur Sauerstoff und Wasserstoff zu (Stickstoff und Chlor wurden damals noch von Berzelius als zusammengesetzte Körper betrachtet); für alle anderen Elemente sei die Ermittelung nur indirect möglich. Was Berzelius nun als Anhaltspunkte für diese indirecte Ermittelung gewährend hinstellte, beruhte, so weit eine Begründung versucht wurde, fast durchweg auf der Voraussetzung, daß die Volum-Zusammensetzung von Verbindungen oder von dafür gehaltenen Körpern bereits bekannt sei; so z. B. die Behauptung, daß bei der Vereinigung gleicher Volume von Elementen vorzugsweise indifferent sich verhaltende Verbindungen resultiren, und alle Sauerstoffverbindungen, welche durch kräftigere Verwandtschaft charakterisirt seien, mehrere Volume Sauerstoff auf 1 Volum des anderen Elementes enthalten, oder die, daß in neutralen Salzen auf 1 Vol. des mit x Vol. Sauerstoff zur Base vereinigten Elementes x Vol. des mit Sauerstoff die Säure bildenden Elementes anzunehmen seien. — In den 1814*) veröffentlichten Fortsetzungen dieser Untersuchung ging Berzelius nach der Erläuterung der von ihm gebrauchten Zeichen und Formeln darauf ein, „das Gewicht der elementaren Volume" — wie er in Uebereinstimmung mit den vorher dargelegten Ansichten Das nannte, was sonst als das Atomgewicht der Elemente zu bezeichnen gewesen wäre — im Verhältnisse zu dem des Sauerstoffs, welches er = 100 setzte, zu bestimmen. Es ist schwer, kurz anzugeben, wie er Das versuchte, aber für uns nothwendig, mindestens für einige Fälle eine Vorstellung darüber zu gewinnen. Für Sauerstoff und Wasserstoff sei das Ver-

*) Annals of Philosophy, Vol. III, p. 51, 93, 244, 353.

hältniß der Volumgewichte experimental bestimmbar. Die Erfahrung, daß öfters 1 Vol. A mit 1 Vol. B 2 Vol. Verbindung und 1 Vol. A mit 2 Vol. B 2 Vol. Verbindung giebt, leite in der Anwendung auf die Volumbeziehungen zwischen Kohlenoxyd resp. Kohlensäure und Sauerstoff dazu, jenes als C + O, diese als C + 2O zu betrachten. Für den Schwefel bestimmte Berzelius das Volumgewicht in der Art, daß er die Mengen Schwefel und Sauerstoff verglich, die sich mit derselben Quantität eines Metalles vereinigen, weil die Constanz des Verhältnisses zwischen diesen Mengen vermuthen lasse, daß dieselben gleichen Volumen im Gaszustand entsprechen; und diese Betrachtung ließ ihn selbst über vermeintliche Anzeigen wegsehen, das Volumgewicht des Schwefels möge doppelt so groß (die Schwefelsäure S + 6O) sein, als sie es ergebe. Auf Grund der Berücksichtigung der einfachen Verhältnisse, welche zwischen den Sauerstoffgehalten der Base und einer Säure in den verschiedenen Salzen der letzteren und zwischen denen der verschiedenen Oxydationsstufen desselben säurebildenden Elementes stattfinden, habe man die wasserfreie gedachte Salzsäure als M + 2O, die Salpetersäure als A + 6O zu betrachten, wo M das unbekannte Radical der Salzsäure, A (ich setze zur Vermeidung von Verwechselungen dieses Zeichen statt des von Berzelius gewählten Zeichens N) das der Salpetersäure bedeutet. Das Festhalten an der Ansicht, daß in jeder Verbindung 1 Volum des einen Bestandtheils neben einer ganzen Anzahl von Volumen des anderen enthalten sei, ließ Berzelius die Chromsäure als Cr + 6O betrachten, weil das Chromoxyd dann Cr + 3O sei, während die Molybdänsäure als Mo + 3O betrachtet werden könne, da Dem die Zusammensetzung des anderen bekannten Molybdänoxydes, dann Mo + 2O, nicht widerspreche. Doch unterdrückte Berzelius nicht die Vermuthung, der Molybdänsäure könne auch dasselbe Zusammensetzungsverhältniß zukommen wie der Chromsäure; denn ohne daß er es als Princip ausgesprochen und consequent durchgeführt hätte, kam für Berzelius damals schon ernstlich in Betracht, für analoge Ver-

bindungen ſeien übereinſtimmende Zuſammenſetzungsverhältniſſe wahrſcheinlich. Leiteten ihn die verſchiedenen Oxydationsſtufen des Eiſens (vgl. S. 365), des Kupfers, des Blei's, des Natriums dazu, das Eiſenoxydul, das Kupferoxyd, das Bleioxyd und das Natron als Verbindungen aus 1 Vol. Metall mit 2 Vol. Sauerſtoff zu betrachten, ſo war es offenbar nur Rückſicht auf die Zutheilung desſelben Zuſammenſetzungsverhältniſſes an analoge Verbindungen, welche ihn auch für das Silberoxyd, das Zinkoxyd, das Kali, den Kalk u. ſ. w. — abweichend von Thomſon (vgl. S. 361) — vermuthen ließ, ſie enthalten gleichfalls 1 Vol. Metall auf 2 Vol. Sauerſtoff; allen dieſen Baſen wurden ähnliche Formeln beigelegt, und die Zuſammenſetzung der neutralen Salze aller dieſer Baſen wurde nun auch übereinſtimmender: auf je 1 ſolches Gewicht, wie es die Formel einer Baſe ausdrückt, kamen in den meiſten neutralen Salzen 2 Formelgewichte Säure. Aber noch mehr Angaben darüber, welche Geſichtspunkte Berzelius 1813 als maßgebend für ſeine ſ. g. Volumgewichtsbeſtimmungen betrachtete, darf ich hier nicht machen, ſondern nach Erinnerung daran, daß er da ſelbſt für die ſ. g. zuſammengeſetzten Volume unentſchieden ließ, wie groß ſie ſeien, und hervorhob, die Formeln der Verbindungen ſeien keineswegs ſo wie die Zeichen der Elemente als Gewichte der Volumeinheit im Gaszuſtand ausdrückend anzuſehen, theile ich nur wieder einige ſeiner Zahlen (und die entſprechenden, auf O = 8 bezogenen) mit:

O	100,0	(8,00)	Mo	601,6	(48,13)	Pb	2597,4	(207,79)
H	6,64	(0,53)	Cr	708,0	(56,64)	Sn	1470,6	(117,65)
C	75,1	(6,01)	Pt	1206,7	(96,54)	Fe	693,6	(55,49)
S	201,0	(16,08)	Ag	2688,2	(215,06)	Ca	510,2	(40,82)
A + O*)	179,5	(14,36)	Hg	2531,6	(202,53)	Na	579,3	(46,34)
M + 3O†)	439,6	(35,17)	Cu	806,5	(64,52)	K	978,0	(78,24)

*) Stickſtoff. — †) Chlor.

Dieſer Auffaſſung, daß man als die Verbindungsgewichte der Elemente am Paſſendſten die — direct oder indirect zu ermittelnden — Gewichte der Volumeinheit für den Gaszuſtand betrachte, blieb Berzelius zunächſt treu. Als er 1814 und

1815 die Resultate seiner Untersuchungen über die Zusammensetzung organischer Verbindungen bekannt machte, handelte es sich nach seiner Ausdrucksweise darum, wie viele Volume Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff sich zu einer solchen Verbindung vereinigen. Daß hier lediglich das Wort Volum an die Stelle des Wortes Atom gesetzt und damit von den, für die Durchführung der atomistischen Theorie vorhandenen Schwierigkeiten Nichts beseitigt sei, hoben alsbald Dalton in seinen Bemerkungen zu Berzelius' Versuch über die Ursache der chemischen Proportionen*) und Thomson**) hervor. Der Erstere äußerte sich auch darüber, wie er über die Größe und die Form der kleinsten Theilchen der Körper anders denke, als Berzelius, und was er sonst von den Vorstellungen dieses Chemikers als nicht aus der atomistischen Theorie nothwendig hervorgehend betrachte. Weniger wichtig ist Dies für uns, als die da (1814) von Dalton ausgesprochene Ansicht, daß kein Grund vorhanden sei, die Existenz nur solcher Verbindungen anzunehmen, welche in ihrem Atom von dem einen Bestandtheil 1 Atom enthalten; zugestehend, daß er nach so langer Beschäftigung mit diesem Gegenstande doch manchmal unsicher sei, ob eine Verbindung von einem ihrer Bestandtheile 1 oder 2 Atome enthalte***),

*) Annals of Philosophy, Vol. III, p. 174.

**) Daselbst, Vol. V, p. 11.

***) Noch 1827, in dem Anhange zu dem da veröffentlichten II. Bande seines neuen Systemes erklärte Dalton nach der Erörterung, daß man bei der Beurtheilung, wie viele Atome der Elemente zu gewissen Verbindungen zusammengetreten seien, nicht etwa nur die verschiedenen Verbindungen derselben zwei Elemente sondern alle Verbindungen, welche diese Elemente auch mit anderen bilden, in Betracht zu ziehen habe: so viele Mühe er sich auch gegeben habe, sei er doch durch die, selbst die wichtigsten Elemente betreffenden Resultate so wenig befriedigt, wie durch die von Anderen erhaltenen. So äußerte sich schließlich der Forscher, welcher zuerst die Anzahlen der Atome der Elemente in je einem Atome der Verbindungen aus den Zusammensetzungsverhältnissen der letzteren, und immer nur aus diesen, zu ermitteln versuchte, und dessen früheste Ansichten über diesen Gegenstand mit so großer Zuversicht, als handele es sich um Thatsächliches, ausgesprochen worden waren.

gab er seine Meinung dahin ab, daß allerdings Verbindungen 2A + 3B existiren, wenn sie auch weniger häufig vorkommen und er einzelne derselben als durch die Vereinigung von A + B und A + 2B gebildet ansehe, aber selbst solche Verbindungen seien möglich, deren Atome 2 At. des einen und 2 At. des anderen Bestandtheiles enthalten: das ölbildende Gas könne z. B. 2C + 2H sein. Lebhaft sprach sich Berzelius in seiner Antwort auf Dalton's Bemerkungen*) gegen die letztere Ansicht aus, als durch Nichts unterstützt und die Solidität der ganzen theoretischen Betrachtung gefährdend; er beharrte bei den von ihm vorher dargelegten Ansichten und den Folgerungen aus denselben, und entnahm ein Recht dazu Dem, daß er sich auf eine umfassende Berücksichtigung der für die Zusammensetzung der Verbindungen gefundenen Regelmäßigkeiten stützte; die Beziehung der Zusammensetzung der Körper auf Volume der Bestandtheile sei immerhin mit mehr thatsächlich Nachgewiesenem und zu Controlirendem verknüpft, als die auf Atomgewichte, aber die Volumtheorie und die atomistische oder Corpuscular-Theorie seien im Wesentlichen doch ganz Dasselbe.

Die Angabe der Zusammensetzung der Verbindungen in der Weise, nach welchen Volumverhältnissen die Elemente, gasförmig gedacht, zu ihnen zusammengetreten seien, war jedoch unläugbar dadurch unsicher, daß man nur für so wenige Elemente die Gewichte gleicher Volume von ihnen durch directe Bestimmung kannte und für die anderen auf Vermuthungen angewiesen war. Eine indirecte Ermittelung dieser Gewichte war für einzelne Elemente schon vor Berzelius und gleichzeitig mit Demselben auch von dem Forscher versucht worden, der die Gesetzmäßigkeit in den Volumverhältnissen, nach welchen sich Gase vereinigen, entdeckt hatte; aber seine Folgerungen waren keineswegs mit denen, zu welchen Berzelius kam, übereinstimmend. Gay-Lussac hatte sich 1809 in der Abhandlung,

*) Annals of Philosophy, Vol. V, p. 122.

über welche S. 337 ff. zu berichten war, dahin ausgesprochen, für Elemente, für deren Verbindungen mit Sauerstoff man die Zusammensetzung nach Gewicht kenne, lasse sich eine Schlußfolgerung auf das specifische Gewicht in der Art ziehen, daß man annehme, mit 1 Vol. Sauerstoff sei in diesen Verbindungen 1 oder 2 oder ½ Vol. des anderen Elementes vereinigt; für das Quecksilberoxydul analoge Zusammensetzung nach Volum wie für das Stickoxydul voraussetzend hatte er geschlossen, der Quecksilberdampf sei etwa 12mal dichter als das Sauerstoffgas (Berzelius glaubte dann, er sei 25,3mal dichter). In seiner Abhandlung über das Jod schloß Gay-Lussac 1814*) aus der Voraussetzung, daß diesem ähnliche Verbindungsverhältnisse nach Volum zukommen wie dem Chlor, und nach Ermittelung, wie viel Jod und Sauerstoff sich in Beziehung auf chemische Wirkung entsprechen, die (damals für ihn nicht direct bestimmbare) Dichtigkeit des Joddampfes sei 117,7mal so groß als die des Wasserstoffgases. In einem Anhange zu dieser Abhandlung**) sprach sich Gay-Lussac dahin aus, es sei mit der größten Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, daß in der Kohlensäure und in der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff ein gleich großes Volum Kohlenstoff- resp. Schwefeldampf verbunden sei, wonach im Verhältnisse zum Volum- oder Atomgewicht des Sauerstoffs das Volumgewicht des Kohlenstoffs oder des Schwefels nur halb so groß wäre, als es Berzelius den von ihm für diese Elemente angenommenen Atomgewichten entsprechend setzte. Auch später***) nahm Gay-Lussac die Dampfdichte des Kohlenstoffs anders an, als Dies Berzelius gethan hatte: bei der Voraussetzung, daß in 1 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Kohlenstoffdampf enthalten sei, beharrend zu etwa ⅝ von der Dichte des Sauerstoffgases, während sie nach Berzelius (vgl.

*) Annales de chimie, T. XCI, p. 5.

**) Daselbst, p. 133 s.

***) So 1815 in seiner Abhandlung über die Blausäure (Annales de chimie, T. XCV, p. 136), so in der über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers (daselbst, p. 311), u. a.

S. 367 f.) etwa $^{8}/_{9}$mal ſo groß ſein ſollte als dieſe; und die erſtere Annahme lag den Angaben zu Grunde, welche Gay-Luſſac für die Zuſammenſetzung kohlenſtoffhaltiger Verbindungen machte. Er und Berzelius ſprachen damals, aber dem eben Geſagten gemäß in nicht übereinſtimmender Weiſe, davon, nach welchen Volumverhältniſſen Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Sauerſtoff u. ſ. w. zu ſolchen Verbindungen vereinigt ſeien.

Berzelius geſtand indeſſen den Vorzug, welchen er bisher der Volumtheorie vor der atomiſtiſchen Theorie dafür, wie die Zuſammenſetzung der Verbindungen auszudrücken ſei, gegeben hatte, der erſteren doch nicht lange zu. Vergegenwärtigen wir uns, zu welchen Anſichten er 1818, in dem S. 332 f. ſchon unter anderem Geſichtspunkte beſprochenen Verſuch über die Theorie der chemiſchen Proportionen gekommen war. Wo er hier über die theoretiſche Auffaſſung der chemiſchen Proportionen und ihrer Urſachen handelt, läßt er die Atome, aus welchen die Körper beſtehen, die Gewichte derſelben, und für Verbindungen die Verhältniſſe, nach welchen die Atome der Beſtandtheile zuſammengefügt ſeien, zunächſt in Betracht kommen, und die Bezugnahme auf die Volume tritt nun zurück. Die kleinſten Theilchen, aus welchen die Körper beſtehen und welche mechaniſch nicht weiter theilbar ſeien, bezeichnet er als Atome, weil dieſer Ausdruck der gebräuchlichſte ſei und ſeiner eigenen Vorſtellung am Beſten entſpreche; man könne ſie auch Partikel, Molecüle, chemiſche Aequivalente o. a. nennen, welche Ausdrücke hier als ganz Dasſelbe bedeutend angeführt werden. Wahrſcheinlich ſei für die Atome der unzerlegbaren Körper die Kugelform, Nichts zu entſcheiden bezüglich der relativen Größe. Daß in einem Atom einer Verbindung aus zwei Elementen 1 At. des einen Beſtandtheils enthalten ſei, wurde noch als meiſtens ſtatthabend feſtgehalten, aber wahrſcheinlich ſei es ihm doch geworden, daß, wenn auch nur höchſt ſelten, auch andere Verbindungsverhältniſſe (2A + 3B z. B.) vorkommen können, deren Annahme er indeſſen, bis hierüber beſtimmter entſchieden ſei, noch meidet. Für die Vereinigung

gasförmiger Körper nach Volum finde man dieselben Gesetze der bestimmten Proportionen wieder, welche sich für die Vereinigung der Körper nach Gewicht ergeben haben; die Volumentheorie, welche sich mit der ersteren Art der Vereinigung der Körper beschäftige, und die atomistische oder Corpuscular-Theorie führen bezüglich der Verbindungsverhältnisse zu denselben Resultaten, und was in der einen als ein Atom bezeichnet sei, werde in der anderen als ein Volum bezeichnet. Diese Gleichsetzung beider Begriffe sei zulässig und nothwendig für die unzerlegbaren Körper; gleiche Volume der letzteren im Gaszustande, bei demselben Druck und derselben Temperatur gemessen, müssen eine gleiche Anzahl Atome enthalten, weil im entgegengesetzten Falle die Volum- und die Corpusculartheorie nicht gleichen Schritt mit einander halten könnten, sondern vielmehr zu widersprechenden Resultaten führen würden; aber daß für zusammengesetzte Körper im Vergleiche zu einfachen Dies nicht gelte: ein gewisses Volum der ersteren häufig eine kleinere Anzahl von (zusammengesetzten) Atomen enthalte als ein eben so großes Volum der letzteren (was namentlich zu ersehen sei, wenn 1 Vol. eines Elementes A 2 Vol. einer Verbindung A + B bildet), wird wie selbstverständlich ausgesprochen, und da für die Annahme derselben Anzahl Atome in gleichen Gasvolumen bei unzerlegbaren Körpern nichts Anderes, als das eben Gesagte, geltend gemacht und eine andere Begründung: etwa aus dem physikalischen Verhalten der Gase, nicht versucht wird, so ist auch kein Anlaß vorhanden, zu erklären, weßhalb bei gleichem physikalischem Verhalten unzerlegbarer und zerlegbarer Gase in demselben Volume der ersteren und der letzteren die Anzahlen der darin enthaltenen Atome verschieden sein können. Die Volumtheorie scheine sich auf den ersten Anblick leichter durch Thatsachen beweisen zu lassen, als die Corpusculartheorie, aber die Zahl dieser Thatsachen sei (was die Vereinigung von Elementen angeht) doch unverhältnißmäßig klein; nur zwei einfache Körper seien in Gasform meßbar, Sauerstoff und Wasserstoff, denn die Einfachheit des Stickstoffs sei sehr zweifelhaft (von dem

Chlor, welches Berzelius als sicher zusammengesetzt betrachtete, war da gar nicht die Rede), und für alle anderen Elemente lasse sich nur hypothetisch ableiten, nach welchen Volumverhältnissen sie in Verbindungen eingehen. Einen entschiedenen Vorzug habe die Corpuscular-theorie vor der Volumtheorie, daß sie sich auf eine viel größere Anzahl von Körpern erstrecke als die letztere: auch auf sehr viele Verbindungen, die man sich gar nicht gasförmig denken könne, weil sie vor ihrer Verflüchtigung bereits zersetzt werden.

Die Ermittelung, aus wie vielen Atomen der Elemente die Atome der verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt und welche relative Gewichte den verschiedenen elementaren Atomen beizulegen sind, wird also zur Aufgabe. An ihr haben sich, wie Berzelius in der Einleitung zu der uns jetzt beschäftigenden Schrift sagte, einige Gelehrte bereits versucht, aber in einer ziemlich willkürlichen Weise, welche ihm mit dem Geiste der Wissenschaft im Widerspruche zu stehen scheine. Er selbst habe nach festen Anhaltspunkten gesucht, aber keinen einzigen gefunden, der ihn in den Stand gesetzt habe, auch nur das Mindeste auf eine entscheidende Weise festzustellen. Er habe viele indirecte Betrachtungen anstellen müssen, um diejenige Folgerung zu ziehen, die ihm allen diesen Betrachtungen zusammengenommen die angemessenste zu sein schien. Leicht sei einzusehen, daß dieses Verfahren nicht ganz sichere Resultate ergeben könne, und oft sei er in der Wahl zwischen Zahlen von gleicher Wahrscheinlichkeit unentschlossen gewesen. Bei der Beachtung der Multipla, welche die mit einem oxydirbaren Körper R sich verbindenden Sauerstoffmengen sind, sei es ihm wahrscheinlich gewesen, die Reihe der Verbindungen habe man mit R + O beginnen zu lassen oder doch eine der bekannten Verbindungen als R + O zu betrachten. Dann aber ergeben sich die Zusammensetzungsverhältnisse anderer Verbindungen oft ziemlich verwickelt und unwahrscheinlich: so z. B. für Schwefel, wo sich die Sauerstoffmengen (in der schwefligen Säure und der Schwefelsäure) wie 2 zu 3 verhalten, oder für Eisenoxydul und

Eisenoxyd, wo die Zusammensetzung der Verbindungen der höheren Oxydationsstufe eine sehr unwahrscheinliche werde, wenn man die niedrigste unter den bekannten als R + O betrachten wolle, oder für die drei Oxydationsstufen des Antimons, in welchen sich die Sauerstoffmengen wie 3 : 4 : 5 verhalten. Weiter habe es ihm geschienen, als ob in zusammengesetzten Körpern im Allgemeinen die Zahl der in sie eingehenden electropositiveren Atome eine kleinere sei als die der electronegativeren; es ergebe sich bei dieser Annahme eine viel größere Einfachheit in den atomistischen Zusammensetzungsverhältnissen, wenn man schweflige Säure, Eisenoxydul, Natron als R + 2O, Schwefelsäure, Eisenoxyd und Natriumhyperoxyd als R + 3O betrachte, als wenn man die ersteren Verbindungen als R + O, die letzteren als 2R + 3O annehme. Aber die Unsicherheit der so erzielten Atomgewichtsbestimmungen verkenne er nicht.

Diese Betrachtungen, wie bei den Oxyden die relativen Anzahlen der Atome des Radicals und des Sauerstoffs zu bestimmen seien, führt Berzelius dann in der Schrift, die uns jetzt beschäftigt, weiter aus; sie sind, wie sich schon aus dem Vorstehenden ergiebt, vielfach übereinstimmend mit den von ihm bereits vorher (vgl. S. 364 ff.) aufgestellten, und wenn ich das jetzt Gesagte mit weiteren Angaben vervollständigen wollte, würden diese nur Wiederholungen bereits gemachter sein. Im Allgemeinen sind denn auch die Verbindungsgewichte der Elemente, welche Berzelius jetzt als Atomgewichte der letzteren ableitet, mit den früher als Volumgewichte bestimmten übereinkommend, nur fast durchweg in den Ziffern berichtigt. Er selbst hebt die Unsicherheit hervor, ob man nicht die Atomgewichte einzelner Metalle: des Kupfers und des Quecksilbers richtiger nur halb so groß anzunehmen habe, als er es noch thut (die Oxydule als 2R + O und die Oxyde als R + O betrachten solle, während er noch die Zusammensetzungen R + O und R + 2O annimmt); aber er bleibt bei der früheren Ansicht, welche auch mit der öfters von ihm als leitend angesehenen in Einklang zu stehen schien, daß die stärkeren Basen überhaupt

2 At. Sauerſtoff auf 1 At. Metall enthalten. Für einige Elemente iſt das Atomgewicht jetzt anders geſetzt als früher, auf Grund anderer Annahmen für das Zuſammenſetzungsverhältniß ihrer Oxyde; während Berzelius in der S. 363 ff. beſprochenen Abhandlung, deren Veröffentlichung 1813 begonnen hatte, die Kieſelſäure als Si + 2O betrachtet hatte, war es ihm bald nachher wahrſcheinlicher geworden, dieſelbe ſei Si + 3O, und an der Stelle der damals für die Thonerde angenommenen Zuſammenſetzung Al + 2O giebt er 1818 der Formel Al + 3O für dieſe Erde den Vorzug, und er leitet Dem entſprechend jetzt die Atomgewichte Si und Al anders ab als früher. Wie vorher (vgl. S. 367 f.) iſt Berzelius noch der Anſicht, der Stickſtoff und das Chlor ſeien Sauerſtoffverbindungen, der erſtere A + O, das letztere M + 3O, aber mit Rückſicht auf die ſpecifiſchen Gewichte dieſer beiden Körper in Gasform erinnert er bereits daran, daß Diejenigen, welche dieſelben als unzerlegbare betrachten, die Atomgewichte nur halb ſo groß anzunehmen haben, als die jenen Formeln entſprechenden Gewichte ſind. — Wenn ich wiederum einige der Atomgewichte hierher ſetze, welche Berzelius jetzt für die wahrſcheinlichſten hielt, ſo iſt es, um erſehen zu laſſen, wie die meiſt noch nach denſelben Principien wie die früheren ſ. g. Volumgewichte abgeleiteten Zahlen*) inzwiſchen, und faſt überall durch Berzelius' eigene Unterſuchungen, Abänderung in den Ziffern gefunden hatten.

H	6,218	(0,497)	Mo	596,8	(47,7)	Pb	2589,0	(207,1)
C	75,33	(6,03)	Cr	703,6	(56,3)	Sn	1470,6	(117,6)
S	201,2	(16,10)	Pt	1215,2	(97,2)	Fe	678,4	(54,3)
A + O	177,3	(14,18)	Au	2486,0	(198,9)	Zn	806,5	(64,5)
o. N	88,6	(7,09)	Ag	2703,2	(216,3)	Ca	512,1	(41,0)
M + 3O	442,7	(35,42)	Hg	2531,6	(202,5)	Na	581,8	(46,5)
o. Cl	221,4	(17,71)	Cu	791,4	(63,3)	K	979,8	(78,4)

So weit war Berzelius mit ſeinen Verſuchen, die Atomgewichte der Elemente zu beſtimmen, um 1818 gekommen. Es iſt kaum nöthig, den bereits gemachten Angaben noch andere

*) Die für den Waſſerſtoff 1819, in der franzöſiſchen Ausgabe der oben beſprochenen Schrift.

darüber hinzuzufügen, wie sich ihm damals die atomistischen Verhältnisse für Verbindungen ergaben. Von diesen betrachtete er neben den einfacheren Oxyden unzerlegbarer Körper namentlich die Verbindungen der Oxyde untereinander als wichtig, und eine Hauptsache war es ihm, daß für die letzteren Verbindungen in einfacher Weise ausgedrückt werde, was er bezüglich der Verhältnisse zwischen den Sauerstoffgehalten ihrer Bestandtheile nachgewiesen hatte (vgl. S. 320 ff.). Das konnte er, ohne daß ähnlich sich verhaltenden Oxyden stets analoge Zusammensetzung beigelegt wurde: unter Annahme der Zusammensetzung $2H+O$ für das Wasser, für welches er gezeigt hatte, daß es sich gegen Säuren den eigentlichen Basen ähnlich verhalte, der Zusammensetzung $R+O$ für einzelne Oxydule, $R+2O$ für die meisten stärkeren Basen, $R+3O$ für mehrere basische Oxyde, und unter Annahme sehr wechselnder atomistischer Verhältnisse für die Verbindungen der Säuren mit Wasser zu Hydraten und mit den verschiedenen Basen zu Salzen. In weitaus den meisten neutralen Salzen, denen der Oxyde $R+2O$, kamen auch jetzt noch auf 1 At. Base 2 At. Säure. Der Begriff der chemischen Aequivalenz, welchem von anderer Seite her so viel Bedeutung beigelegt worden ist, wird bei Berzelius noch nicht in der Art erfaßt, daß in ihm ein consequent zu benützendes Hülfsmittel für die Beurtheilung gegeben sei, welche Atomgewichte den Elementen beizulegen, welche atomistische Zusammensetzungen für Verbindungen anzunehmen seien; wenn auch in einzelnen Fällen Anwendungen von jenem Begriffe behufs Bestätigung oder Auffindung von Atomgewichtsverhältnissen gemacht wird. Es ist von Wichtigkeit, gerade in Beziehung hierauf darüber klar zu sein, welche Prinzipien Berzelius damals für die Annahme der Atomgewichte der Elemente und der atomistischen Zusammensetzung ihrer Verbindungen als leitende betrachtete. Der weitaus vorherrschende Gesichtspunkt ist, daß für die verschiedenen Oxyde desselben Elementes die Sauerstoffmengen sich im Verhältnisse von Multiplen nach ganzen Zahlen stehend, daß für die Verbindungen von Oxyden sich die Sauer-

ſtoffgehalte derſelben ebenſo als in einfachen Verhältniſſen ſtehend ergeben; das Atomgewichtsverhältniß für Schwefel und Sauerſtoff, zu welchem er durch ſolche Betrachtung kommt (vgl. S. 374), findet er auch jetzt noch (vgl. S. 367) dadurch beſtätigt, daß die in dieſem Verhältniſſe ſtehenden Mengen beider Elemente ſich mit derſelben Quantität eines Metalles verbinden, und nachdem er für einige als ſtärkere Baſen wirkende Metalloxyde wiederum auf Grund ſolcher Betrachtung (vgl. S. 374 f.) gefunden hat, ſie ſeien nach dem atomiſtiſchen Verhältniß R+2O zuſammengeſetzt, beſtimmt er auch für diejenigen Metalle, von welchen er nur Eine, aber als eine ſolche Baſe ſich verhaltende Verbindung mit Sauerſtoff kennt, das Atomgewicht als die Menge, die mit derſelben Quantität Sauerſtoff (2O) zu der Baſe vereinigt iſt. So weit ſtützen ſich die Betrachtungen ausſchließlich auf chemiſche Thatſachen; für diejenigen Elemente, die in Gasform unterſuchbar ſind, wird das Verhältniß der Atomgewichte aus dem der Gewichte abgeleitet, welche gleichen Volumen von ihnen zukommen, alſo aus etwas phyſikaliſch zu Ermittelndem, und als theoretiſche Folgerung wird ausgeſprochen, daß von allen Elementen, könnte man ſie gasförmig und bei derſelben Temperatur und unter demſelben Druck unterſuchen, ſolche Mengen, wie ſie durch die richtig beſtimmten Atomgewichte gegeben ſind, den nämlichen Raum erfüllen würden.

Die Anſicht, daß die Atomgewichte der Elemente auch die Gewichte gleicher Volume derſelben für den gasförmigen Zuſtand ſeien, wurde indeſſen damals nicht allgemein getheilt; Dalton, Thomſon a. A. ſtimmten Dem z. B., namentlich was Waſſerſtoff und Sauerſtoff angeht, nicht zu. Für die Entſcheidung, welche Atomgewichte man den Elementen beilegen ſolle, war aber um 1818 noch etwas Anderes in Betracht gezogen worden, was neben der Frage nach der ungefähren Größe der Atomgewichte: ob ſich dieſe aus einer oder der anderen Annahme des atomiſtiſchen Verhältniſſes einer gewiſſen Verbindung für die

darin enthaltenen Elemente richtiger ergeben — ob z. B. Wasser richtiger als H + O oder als 2H + O zu betrachten und O ungefähr 8- oder ungefähr 16mal so groß zu setzen sei als H — auch die Frage betraf, ob zwischen den Zahlen für die Atomgewichte verschiedener Elemente einfache Beziehungen existiren, deren Erkenntniß dazu beitragen könne, diese Zahlen in bestimmterer Weise anzugeben — daß z. B. O ganz genau 8- oder 16mal so groß zu setzen sei als H. Behauptet war schon damals, daß die Atomgewichte verschiedener Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von einer und derselben Grundzahl seien.

Ich habe schon S. 347 erinnert, daß, wenn Dalton 1808 und 1810 die Atomgewichte aller oder fast aller Elemente, auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen, durch ganze Zahlen ausdrückte, Dies nur die Bedeutung hatte, daß er sie nicht genauer anzugeben wußte. Eine Gesetzmäßigkeit wurde damit nicht behauptet. Thomson glaubte 1813 (vgl. S. 362) zu finden, die Atomgewichte einer größeren Zahl von Elementen seien Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Sauerstoffs, und er sah darin einen Grund dafür, die Atomgewichte seien richtiger auf das des Sauerstoffs als auf das des Wasserstoffs, als Einheit zu beziehen; diese Behauptung blieb aber ohne weiteren Einfluß. Berzelius hielt sich, zum großen Vortheil der genaueren Erkenntniß der quantitativen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, von jeder solchen, bezüglich der für die Atomgewichte der Elemente zu findenden Zahlen präoccupirenden Ansicht frei, und die von ihm 1814 erhaltenen Resultate (vgl. S. 368) wiesen weder auf einfachere Beziehungen der Atomgewichte der anderen Elemente zu dem des Wasserstoffs noch zu dem des Sauerstoffs hin.

1815 wurde eine Abhandlung über die Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten der Körper im Gaszustand und den Gewichten der Atome derselben veröffentlicht*), in welcher der ungenannte Verfasser auf Grund sehr bestreitbarer Voraus-

*) Annals of Philosophy, Vol. VI, p. 321.

setzungen und der Versuche Anderer zu beweisen suchte, daß die specifischen Gewichte des Sauerstoff-, des Stickstoff- und des Chlorgases Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffgases seien. Für die Elemente, welche nicht gasförmig untersucht werden können, nahm er an, daß ihre specifischen Gewichte zu dem des Wasserstoffs in demselben Verhältnisse stehen, wie die Atomgewichte; die letzteren suchte er für mehrere Elemente aus Versuchen Anderer und aus einigen eigenen (über die Mengen verschiedener Metalle, welche oxydirt dieselbe Quantität einer Säure neutralisiren) festzustellen, und er fand für sie auch Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs. Von Principien, auf welche sich die Ableitung der Atomgewichte zu stützen habe, war nicht die Rede, aber als sicher ermittelt wurden folgende Zahlen angegeben:

H 1	P 14	Ca 20	Zn 32	Ba 70
C 6	O 8	Na 24	Cl 36	J 124
N 14	S 16	Fe 28	K 40	

welche Zahlen zugleich die specifischen Gewichte — mit alleiniger Ausnahme des Sauerstoffs, wo dieses = 16 — seien; und als weniger sicher ermittelt wurden noch, wiederum als gleichzeitig die Atomgewichte und die specifischen Gewichte ausdrückend, Zahlen für 24 andere Elemente aufgeführt. Alle diese Zahlen, bezogen auf die für Wasserstoff = 1, seien nicht nur ganze Zahlen, sondern alle auch gerade Zahlen und mit Ausnahme der für C, N und Ba gültigen theilbar durch 4; für die den letzteren Elementen angehörigen Zahlen komme, wie es scheine, noch eine größere als die Einheit oder die des Wasserstoffs in Betracht; ob die des Sauerstoffs? und ob man alle Substanzen als aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehend betrachten könne?

Was da gesagt wurde, war sehr unklar. Bei Gelegenheit der Berichtigung von (für uns unwesentlichen) Angaben, welche in der jetzt besprochenen Abhandlung gemacht waren, äußerte sich der Verfasser derselben 1816*) etwas anders und klarer. Es sei vortheilhaft, für den Wasserstoff das Gewicht der Volum-

*) Annals of Philosophy, Vol. VII, p. 111.

einheit und das Atomgewicht gleich groß und zwar = 1 zu setzen, weil man dann die specifischen Gewichte der meisten anderen Elemente durch die Atomgewichtszahlen geradezu, sonst durch ein Multiplum derselben ausgedrückt habe. Seien die von dem Verfasser ausgesprochenen Ansichten richtig, so könne man fast in dem Wasserstoff Das sehen, was die Alten sich unter der Urmaterie gedacht hätten; die Zahlen für die specifischen Gewichte der verschiedenen Körper würden dann angeben, wie viele Volume der Urmaterie in diesen Körpern zu je 1 Volum derselben condensirt seien.

Diese Mittheilungen übten nach zwei Richtungen hin Einfluß aus. — Einerseits für die Betrachtung, in welchen Beziehungen die Atomgewichte der Körper zu den specifischen Gewichten derselben im Gaszustande stehen. An die Mittheilungen Prout's — welcher jetzt als Verfasser dieser Aufsätze genannt wurde — anknüpfend legte Thomson 1816*) dar, daß, wenn für Sauerstoff das Atomgewicht auch das Volumgewicht (das Gewicht der Volumeinheit) bedeute, es einzelne Körper gebe, für welche Dasselbe statthabe; andere, deren Atomgewicht das Zweifache, und noch andere, deren Atomgewicht das Vierfache von dem Volumgewichte derselben sei. Die hierfür gegebenen Beispiele schlossen noch einzelne Körper ein, deren Volumgewicht nur auf Grund von Analogien oder deren Atomgewicht anders als Dies später geschah angenommen wurde; aber für die Formulirung der Beziehung zwischen Atomgewicht und Raumerfüllung im Gaszustand, welche sich so lange als die s. g. Condensationen angebend erhalten hat, wurden damals schon unzerlegbare und zusammengesetzte Körper nicht getrennt betrachtet. — Andererseits dafür, durch welche Zahlen die Atomgewichte der Elemente auszudrücken seien, sofern nach Prout diese Zahlen, bezogen auf das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit, immer ganze sein sollten. Der Glaube daran, daß Dem so sein möge, trat bald mehrfach hervor, auch in solchen

*) Annals of Philosophy, Vol. VII, p. 343.

Zusammenstellungen der Atomgewichte, in welchen diese auf das des Sauerstoffs bezogen angegeben wurden; so in der von Thomson 1818*) zusammengestellten Tabelle, die als Atomgewichte der Elemente, wenn auch noch das des Sauerstoffs = 1 gesetzt wurde, doch nur solche Zahlen enthielt, welche Multipla von dem Atomgewichte des Wasserstoffs nach ganzen Zahlen waren, übrigens von den durch Prout gegebenen mehrfach abwichen**).

Von den Forschern, deren Arbeiten und Ansichten bezüglich der Gesetzmäßigkeiten in den Gewichtsverhältnissen, nach welchen die chemischen Verbindungen zusammengesetzt sind, Gegenstand der vorhergehenden Berichterstattung waren, wurde, was diese Gewichtsverhältnisse bedinge und was aus ihnen zu folgern sei, ganz in dem Sinne der atomistischen Theorie aufgefaßt, und ihr Streben ging dahin, die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen Körper zu ermitteln. Aber schon vor der Zeit, bis zu welcher wir in unserer Betrachtung vorgeschritten sind, war hervorgehoben worden, daß jene Gesetzmäßigkeiten auch ohne Zuziehung einer solchen Theorie, wie die atomistische, aufgefaßt werden können. Wir haben etwas zurückzugehen in der Erinnerung daran, wie sich Wollaston,

---

*) Annals of Philosophy, Vol. XII, p. 338 u. 436.

**) Auch von den durch Thomson früher (vgl. S. 361) gegebenen in der Beziehung, welche atomistische Zusammensetzungen für gewisse Verbindungen angenommen wurden. Für eine größere Zahl von basischen Metalloxyden, als vorher, nahm jetzt Thomson an, daß sie 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff enthalten, aber doch nicht in dem Umfang, daß, wie er meinte, jedes neutrale Salz als aus 1 At. Säure und 1 At. Base zusammengesetzt betrachtet werden könnte. Es mögen einige Zahlen aus dieser Tabelle, auf H = 1 bezogen, hier stehen:

O 8	Cl 36	Mg 12	Hg 200	Cu 64
S 16	J 125	Ca 21	Fe 28	Sn 59
C 6	Na 24	Ba 70	Zn 33	Cr 28
N 14	K 40	Ag 110	Pb 104	Mo 48

H. Davy u. A. hierüber in einer Weise ausgesprochen haben, welche Vielen als die richtigere erschien.

Wollaston, der 1808 (vgl. S. 297) so weit voraussah, welche Anforderungen an die Erkenntniß der atomistischen Constitution der chemischen Verbindungen zu stellen seien, sprach doch da zugleich den Wunsch aus, daß mit solchen Speculationen und Erwartungen nicht die thatsächlichen Beweise für das Statthaben von Regelmäßigkeiten in den Verbindungsverhältnissen und namentlich für das der multiplen Proportionen verwechselt werden mögen. Als er später, 1813*), seine synoptische Scale der chemischen Aequivalente beschrieb, gestand er noch, nach der Erinnerung an Richter's Entdeckungen, an Higgins' Aeußerungen, an Dalton's und Anderer Arbeiten, welche in den Zusammensetzungsverhältnissen der chemischen Verbindungen gewisse Regelmäßigkeiten erkennen ließen, für Dalton's Theorie zu, daß sie diese Regelmäßigkeiten am Besten erkläre, aber er hob auch hervor, wie unsicher die Bestimmung der Atomgewichte noch sei: schon deßhalb, weil es sich oft nicht entscheiden lasse, welche unter mehreren Verbindungen derselben Bestandtheile man als die, 1 At. des einen auf 1 At. des anderen enthaltende zu betrachten habe. Die Kenntniß der Atomgewichte betreffe etwas Theoretisches und sei nicht nöthig für die Entwerfung einer Tabelle der den verschiedenen Körpern beizulegenden Gewichte, mittelst deren sich praktische Aufgaben — solche, welche wir als stöchiometrische bezeichnen — lösen lassen. Bei der Aufstellung der von ihm mitzutheilenden, nur die gewöhnlicher vorkommenden Elemente und Verbindungen umfassenden Tabelle habe er deßhalb die Zahlen nicht einer atomistischen Theorie anzupassen gesucht, sondern sich lediglich durch Berücksichtigung der praktischen Zweckmäßigkeit leiten lassen. Jene Gewichte bezeichnete

*) Wollaston's Abhandlung über eine synoptische Scale der chemischen Aequivalente wurde im November 1813 vor der K. Gesellschaft zu London gelesen, in den Philosophical Transactions für 1814, p. 1 veröffentlicht. Zur Erleichterung der Ausführung von Rechnungen trug er die Scale auf einen s. g. logarithmischen Rechnungsstab auf.

Wollaſton als chemiſche Aequivalente. Er gab keine Definition dieſes Kunſtausdrucks, welchen er in ziemlich umfaſſendem Sinne: für die ſich ſtöchiometriſch entſprechenden Quantitäten verſchiedener Subſtanzen überhaupt, gebrauchte; zunächſt wurden allerdings auch von ihm ſolche Mengen verſchiedener Säuren oder Baſen, welche dieſelbe Quantität einer Baſe oder einer Säure neutraliſiren, als äquivalente bezeichnet, wie Dies ſchon früher von Cavendiſh geſchehen war (vgl. S. 248), und von der Conſtanz der Aequivalenzverhältniſſe für dieſe Körper, als durch Richter entdeckt, ging Wollaſton aus, welcher dann unter Zuziehung der ſpäteren Entdeckungen, auch des Gay-Luſſac'ſchen Volumgeſetzes, die Gewichte aufſuchte, die den einzelnen Körpern behufs des einfachſten Ausdruckes der Zuſammenſetzung ihrer Verbindungen beizulegen ſeien. Wie er die Verhältniſſe dieſer Gewichte aus den ihm vorliegenden Analyſen ableitete, von dem kohlenſauren Kalk als vorzugsweiſe geeignetem neutralem Salz ausgehend die Mengen verſchiedener Säuren ſuchte, welche mit derſelben Quantität Kalk neutrale Salze bilden, und die Mengen verſchiedener Baſen, die das Gleiche mit derſelben Quantität der nämlichen Säure thun; wie er auf dieſe Art, und die neutralen Salze als aus 1 Aeq. Baſe auf 1 Aeq. Säure zuſammengeſetzt betrachtend, die Aequivalentgewichte der Säuren und der Baſen fand, und die der in dieſe Körper ſelbſt wieder eingehenden Elemente durch Annahme einfacher und für analoge Körper (wie für die meiſten Metalloxyde) möglichſt übereinſtimmender Verhältniſſe, — alles Dies kann hier nicht in Einzelnheiten verfolgt werden, aber von ſeinen Reſultaten will ich einige hier mittheilen, ſo wie er es that auf das Aequivalentgewicht des Sauerſtoffs = 10 bezogen (ich ſetze in Klammern wiederum die entſprechenden aber auf das des Sauerſtoffs = 8 bezogenen Zahlen bei):

H	1,32 (1,06)	Cl	44,1 (35,3)	Cu	40 (32,0)
O	10,00 (8,00)	Na	29,1 (23,3)	Zn	41 (32,8)
C	7,54 (6,03)	K	49,1 (39,3)	Pb	129,5 (103,6)
N	17,54 (14,03)	Ca	25,5 (20,4)	Ag	135 (108,0)
S	20,00 (16,00)	Fe	34,5 (27,6)	Hg	125,5 (100,4)

Als Aequivalentgewichte der Verbindungen wurden Zahlen gegeben, welche auch Bruchtheile der Aequivalentgewichte der Beſtandtheile einſchließen konnten: für Eiſenoxyd z. B. 49,5 (39,6, entſpr. $Fe + {}^3/_2 O$).

H. Davy, welcher von 1809 an Dalton's Anſichten über die Zuſammenſetzung der Verbindungen Beachtung zugewendet und namentlich bei der Beſprechung, wie der Sauerſtoffgehalt von Erden aus der Zuſammenſetzung der neutralen Salze derſelben abzuleiten ſei, auf Deſſen Vorſtellung, daß in den neutralen Metallſalzen mit je 1 Theilchen Säure 1 Theilchen Metall und 1 Theilchen Sauerſtoff vereinigt ſeien, Bezug genommen hatte*), erklärte ſich doch nicht als Anhänger der atomiſtiſchen Theorie, ſo wie ſie von Dalton gelehrt war, ſondern er gab der empiriſchen Auffaſſung der Verbindungsgewichte, welche er von 1810 an einfach als Proportionen bezeichnete, vor der theoretiſchen Auffaſſung derſelben als Atomgewichte den Vorzug. In einer 1811 veröffentlichten Abhandlung**) ſprach er ſich, nachdem er an Higgins' und an Dalton's Anſichten über die Bildung der chemiſchen Verbindungen durch Zuſammenfügung der kleinſten Theilchen ihrer Beſtandtheile nach einfachen Zahlenverhältniſſen erinnert hatte, geradezu dahin aus, daß die wahre Theorie der chemiſchen Proportionen nicht auf irgend welche Speculationen bezüglich der kleinſten Theilchen der Materie zu begründen ſei, ſondern eine ſicherere Grundlage an Dem habe, was für die wechſelſeitige Zerſetzung neutraler Salze und anderer Verbindungen, was für die Zuſammenſetzung von Verbindungen, welche dieſelben Beſtandtheile nach ungleichen Verhältniſſen enthalten, und für Anderes als Reſultat von Beobachtungen gefunden ſei; kurz geſagt: an dem empiriſch Feſtgeſtellten. Zur Angabe der den verſchiedenen Körpern beizulegenden ſ. g. Proportionen ſei wohl am Geeig-

*) In ſeiner, 1809 vor der K. Geſellſchaft zu London geleſenen Abhandlung über einige neue electrochemiſche Unterſuchungen u. ſ. w.; Philosophical Transactions f. 1810, p. 63.

**) Ueber einige Verbindungen der oxydirten Salzſäure und des Sauerſtoffs; vor der K. Geſellſchaft zu London 1810 geleſen; Philosophical Transactions f. 1811, p. 1.

netſten die des Waſſerſtoffs = 1 zu ſetzen, weil dieſer Körper in der kleinſten Gewichtsmenge in Verbindung mit anderen eingehe. Ein allgemeineres Princip, wie aus den Zuſammenſetzungsverhältniſſen der Verbindungen die Proportionen für ihre Beſtandtheile abzuleiten ſeien, ſprach Davy da noch nicht aus; beachtenswerth iſt, daß er damals, die von Dalton über die Conſtitution des Ammoniaks und der Sauerſtoffverbindungen des Stickſtoffs gemachten Annahmen berichtigend, dem letzteren Elemente die Proportion 13,4 beilegte: als die kleinſte Menge Stickſtoff, welche man als in Verbindungen eingehend kenne. Aber die Gewichtsmengen der Verbindungen, für welche man die in ſie eingehenden kleinſten Mengen der Beſtandtheile aufzuſuchen habe, waren nicht fixirt; und Davy ſelbſt war bezüglich der Zahlen, die den Elementen als ſ. g. Proportionen zukommen, keineswegs immer derſelben Anſicht. Während er 1811 wie vorher die Proportionen des Waſſerſtoffs und des Sauerſtoffs durch 1 und 7,5, die des Waſſers durch 8,5 ausdrückte, findet ſich z. B. ſchon im folgenden Jahre*) bei ihm die Proportion des Waſſerſtoffs = 1, die des Sauerſtoffs = 15, die des Waſſers = 17 geſetzt. Davy hat ſich 1812, in ſeinen Elements of Chemical Philosophy**) etwas eingehender darüber ausgeſprochen, wie er jetzt über die Ableitung der den verſchiedenen Körpern beizulegenden Proportionen dachte, noch einmal betonend, daß es ſich nur um Ausdrücke für die Reſultate von Verſuchen handele, da ſich in keiner Weiſe über die Gewichte von Atomen oder über die Zahlenverhältniſſe, nach welchen Atome verſchiedener Körper zu Verbindungen vereinigt ſeien, urtheilen laſſe. Auch hier geht er davon aus, daß man die kleinſten Mengen der Elemente kenne, welche in Verbindungen eintreten; aber damit, daß er die Proportionen der Elemente als durch dieſe kleinſten Mengen gegeben betrachtet habe, ſtehen die Zahlen, zu welchen er für die erſteren kommt,

*) Philosophical Transactions f. 1812, p. 410.

**) The collected Works of H. Davy (London 1840), Vol. IV, p. 80 ff.

nicht in Einklang, und eben so wenig findet sich hier eine consequente Anwendung des Gay-Lussac'schen Volumgesetzes, welches Davy als richtig anerkennt, zur Ableitung dieser Zahlen. Da Wasserstoff- und Sauerstoffgas im Volumverhältniß 2 zu 1 oder im Gewichtsverhältniß 2 zu 15 Wasser bilden, seien in diesem 2 Proportionen Wasserstoff auf 1 Prop. Sauerstoff anzunehmen, oder, die Prop. Wasserstoff = 1 gesetzt, die des Sauerstoffs = 15 zu setzen. 2 Vol. Stickgas bilden mit 1 Vol. Sauerstoffgas Stickoxydul; aber hierin wird 1 Prop. des ersteren auf 1 Prop. des letzteren Elementes angenommen und dem Stickstoff darauf hin die Proportion 26 zugetheilt; das Ammoniak enthalte also 6 Prop. Wasserstoff auf 1 Prop. Stickstoff. 1 Vol. Chlorgas oder 33,5 Gewichtstheile vereinigen sich mit 1 Vol. oder Gew.-Th. Wasserstoffgas zu Salzsäure; aber die Proportion des Chlors wird keineswegs = 33,5 gesetzt, sondern mit Rücksicht auf die Sauerstoffverbindungen dieses Elementes sei sie richtiger durch die Zahl 67 ausgedrückt. Die Proportion des Kaliums ergiebt sich ihm = 75. Die Anführung solcher Einzelnheiten ist hier nicht zu umgehen, wo über die Ableitung der s. g. Proportionen zu berichten ist, von welchen Davy dann stets zur Angabe der Zusammensetzungen von Verbindungen Gebrauch gemacht hat; die so eben für verschiedene Elemente angegegebenen Proportionen wurden — zusammen mit der für Schwefel = 30, für Kohlenstoff = 11,4, für Calcium = 40, für Natrium = 88 (im Natron wurden 2, im Kali 1 Prop. Sauerstoff auf 1 Prop. Metall angenommen), für Kupfer = 120, für Zink = 66, für Silber = 205 u. a. — von ihm noch 1827*) beibehalten.

Von der Erkenntniß der Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen ohne Zuziehung der atomistischen Theorie Gebrauch zu machen, erschien vielen bedeutenden Chemikern in der Zeit, auf welche sich unsere Betrachtung jetzt

*) In der vierten Auflage seiner Elements of Agricultural Chemistry; Collected Works, Vol. VII, p. 219 ff.

erſtreckte, als das Richtigere. In Gay-Luſſac's Abhandlungen aus den Jahren 1814 bis 1816*) werden die Gewichte, nach welchen die Elemente in Verbindungen eingehen, nicht Atomgewichte genannt, ſondern ſchlechtweg von dem Verhältniß (rapport) des Sauerſtoffs zum Chlor oder Jod iſt da die Rede, wo es ſich um ſolche Gewichte handelt, oder die letzteren werden als Proportionalzahlen bezeichnet (die Proportionalzahlen von Sauerſtoff, Chlor und Waſſerſtoff z. B. ſeien 10, 44 und 1,3265), und die Zuſammenſetzung von einzelnen Verbindungen wird nach Proportionen der Elemente derſelben angegeben, wenn nicht, was Gay-Luſſac häufig vorzog (vgl. S. 372), nach Volumen derſelben. — L. Gmelin war 1817**) der Anſicht, dieſe Gewichte benenne man am Beſten als Miſchungsgewichte, da ſie als Atome zu bezeichnen an eine Hypotheſe erinnere und der Ausdruck chemiſches Aequivalent zu lang ſei. Uebrigens ſprach er geradezu aus, die Angabe der Miſchungsgewichte der Elemente ſei einiger Willkür unterworfen, da ſich nicht mit Beſtimmtheit beurtheilen laſſe, in welchen Verbindungen 1 ſolches Gewicht des einen mit 1 des anderen vereinigt ſei; er ſelbſt ſetzte damals, O = 100 (reſp. = 8) annehmend, H = 13,272 (1,06), C = 74,91 (5,99), S = 200 (16), Cl = 439,56 (35,16), N = 179,54 (14,36) u. ſ. w.

So ſtand die Lehre von den Geſetzen, welche die Gewichtsverhältniſſe der Beſtandtheile in chemiſchen Verbindungen beherrſchen, um 1818 keineswegs einheitlich ausgebildet da. Daß die Körper im Verhältniſſe gewiſſer Gewichte oder einfacher Multipla derſelben ſich verbinden, war anerkannt; aber wie groß man für die verſchiedenen Elemente dieſe Gewichte anzu-

*) So in ſeiner Abhandlung über das Jod (Annales de chimie, T. XCI, p. 5), in dem Aufſatz über das ſpecifiſche Gewicht der Gaſe (Annales de chimie et de physique, T. I, p. 218), u. a.

**) In der erſten Auflage ſeines Handbuchs der theoretiſchen Chemie, I. Bd., S. 29.

nehmen habe, war für Einige nur eine Frage der Convenienz oder der Zweckmäßigkeit, ſo daß es zugeſtanden werden konnte, ein gewiſſes Gewicht oder das Doppelte desſelben könne einem Element im Verhältniſſe zu dem eines anderen beigelegt werden, ohne daß gerade die eine der erſteren Zahlen allein die richtige und die andere nothwendig eine irrige ſein müſſe, während Andere in dieſen Gewichten wirkliche Atomgewichte ſahen, und für die, zwei Elementen zukommenden nur Ein Verhältniß als das richtige betrachten konnten. Bezüglich der Verhältniſſe, welche den Atomgewichten der Elemente zukommen, waren aber verſchiedene Chemiker, und dieſelben Chemiker zu verſchiedenen Zeiten, nicht derſelben Anſicht, wie aus dem S. 345 bis 382 Mitgetheilten genugſam hervorgeht. Für Alle jedoch kam in Betracht, ob die den Elementen beizulegenden Verbindungs- oder Atomgewichte zu dem Eines Elementes in beſtimmten Beziehungen ſtehen: ob die der anderen Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Waſſerſtoffs ſeien, wie dies Prout behauptet hatte.

Darüber, welche Unterſtützung und welcher Widerſpruch dieſer letzteren Behauptung zu Theil wurde, will ich in Kürze zunächſt berichten, bevor ich beſpreche, wie ſich nach 1818 die Anſichten über die Beſtimmung der Atomgewichte der Elemente weiter ausbildeten und wie man neue Anhaltspunkte hierfür gewann. — Des Einfluſſes, welchen jene Behauptung alsbald auf Thomſon ausübte, wurde S. 381 erwähnt, und Dieſer betrachtete ſie dann als ein Grundgeſetz der Chemie abgebend. Durch neue Beſtimmungen der ſpecifiſchen Gewichte von Gaſen ſuchte Thomſon 1820 nachzuweiſen, daß dieſe wirklich ganz genau Multipla nach ganzen Zahlen von dem ſpecifiſchen Gewichte des Waſſerſtoffgaſes ſeien, und auch, daß die von ihm angenommenen, jener Behauptung entſprechenden Atomgewichte verſchiedener Säuren und Baſen richtiger ſeien, als die aus Berzelius' Beſtimmungen (vgl. S. 376) ſich ergebenden, weil die erſteren Zahlen, nicht aber die letzteren, ſolche Gewichte von Salzen ausdrücken, bei deren wechſelſeitiger Zerſetzung

dieſe für jedes der Salze vollſtändig erfolge. Berzelius ſchenkte erſt 1822 dem Reſultate, zu welchem Prout gekommen war, Beachtung. Ein chemiſcher oder ein phyſikaliſcher Grund, weßhalb die Atomgewichte der anderen Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Waſſerſtoffs ſein ſollten, laſſe ſich zwar nicht einſehen, aber möglich ſei Dies doch, und für einige Elemente von hinlänglich kleinem Atomgewichte, daß man an ihnen dieſe Behauptung prüfen könne (Berzelius nahm damals die Atomgewichte im Allgemeinen ſo an, wie S. 376 angegeben, aber nach ſeinen gemeinſam mit Dulong 1819 ausgeführten Verſuchen über die ſpecifiſchen Gewichte des Kohlenſäure- und des Sauerſtoffgaſes C = 76,44 für O = 100 oder = 6,12 für O = 8), wie z. B. Sauerſtoff und Schwefel, treffe ſie zu, für andere, wie z. B. Kohlenſtoff, nicht, ſo daß neue experimentale Beſtimmungen zur Entſcheidung wünſchenswerth ſeien; als ſolche betrachtete er aber die von Thomſon über die ſpecifiſchen Gewichte der Gaſe gemachten Angaben nicht, da dieſe durch eine vorgefaßte Meinung beeinflußt ſeien. Und eben ſo wenig Beweiskraft geſtand Berzelius Dem zu, wie Thomſon — ausführlichſt 1825 — in der oben angegebenen Weiſe, durch Ermittelung der geradeauf ſich zerſetzenden Mengen verſchiedener Salze, über die richtigen Atomgewichte der in denſelben enthaltenen Säuren und Baſen und ſomit auch über die der darin enthaltenen Elemente zu Gunſten des Prout'ſchen Satzes entſcheiden wollte; wiederholt nahm Berzelius ſpäter bei der Mittheilung von Verſuchen, welche die Beſtimmung des Atomgewichtes eines Elementes zum Gegenſtande hatten, Veranlaſſung zu der Erklärung, daß dieſer Satz der Unterſtützung durch die Thatſachen eben ſo wie der theoretiſchen Begründung entbehre. Wie verbreitet indeſſen auch damals die Anerkennung und Anwendung der von Berzelius feſtgeſetzten Atomgewichte war, gewann doch die Anſicht mehr und mehr Anhänger, die Verbindungsgewichte mindeſtens vieler Elemente könne man, innerhalb der Grenzen der für die Beſtimmung derſelben erreichbaren Genauigkeit, als Multipla nach ganzen Zahlen von

dem des Wasserstoffs betrachten, und als bequem erschien es dann auch, sie bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit durch ganze Zahlen ausgedrückt zu haben; L. Gmelin, welcher schon in der zweiten Auflage seines Handbuchs der Chemie (1821) die s. g. Mischungsgewichte auf das des Wasserstoffs als Einheit bezog und sie für viele aber keineswegs für alle Elemente als ganze Zahlen angab, nannte in der dritten Auflage dieses Werkes (1827) bei Aufzählung der Anhaltspunkte, welche ihm für die Annahmen der Mischungsgewichte der Elemente leitende seien (daß das Wasser und daß die als stärkste Basen sich verhaltenden Oxyde der Metalle gleich viele Mischungsgewichte der beiden Bestandtheile enthalten), ausdrücklich auch den: daß Zahlen mit Brüchen für diese Gewichte möglichst vermieden werden, da sich für auffallend viele Elemente die Mischungsgewichte als Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs ergeben und Dies also ein für alle Körper gültiges Naturgesetz sein könnte.

Die von Gmelin angenommenen und bei einem Theile der deutschen Chemiker zur Aufnahme gebrachten Mischungsgewichte waren indessen doch vielfach richtiger, als die von Thomson 1818 (vgl. S. 382) abgeleiteten und in England noch gewöhnlich gebrauchten Atomgewichte. Die Unzuverlässigkeit mehrerer der letzteren zeigte hier von 1829 an Turner, und 1833 sprach sich der Letztere auf Grund neuer, in den Resultaten den von Berzelius erhaltenen nahe kommender Untersuchungen dahin aus, daß für mehrere Elemente die Atom- oder Aequivalentgewichte bestimmt nicht Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seien — für H = 1 fand er z. B. Pb = 103,6, Ba = 68,7, Cl = 35,42, N = 14,15 —, und daß die Prout'sche Hypothese nicht als eine allgemein gültige betrachtet werden könne. Um so gerechtfertigter erschien es Berzelius, auch für solche Elemente, für welche größere Annäherung an das Zutreffen dieser Hypothese vorhanden war, an Zahlen, die ihr nicht entsprechen, als an genaueren festzuhalten; so z. B. daran, daß das Verhältniß der Atomgewichte von Sauerstoff

und Waſſerſtoff nicht genau wie 8 ſondern wie 8,013 zu 1 o. ½ ſei (je nachdem das Waſſer als H + O oder als 2H + O angenommen wird). Aber namentlich für den Kohlenſtoff hielt er daran feſt, daß das Atomgewicht desſelben nicht zu dem des Sauerſtoffs und durch dieſes zu dem des Waſſerſtoffs in einem einfachen Verhältniſſe ſtehe; daß für O = 8 C = 6,12 ſei, ſuchte er, nachdem von anderer Seite die Wahrſcheinlichkeit einer etwas kleineren Zahl für das letztere Atomgewicht hervorgehoben worden war, noch 1839 durch neue Verſuche zu beweiſen. 1840 fand jedoch Dumas gemeinſam mit Stas, daß das Verhältniß der Atomgewichte des Kohlenſtoffs und des Sauerſtoffs genau wie 6 zu 8 ſei, und daß das erſtere Atomgewicht dann auch ſehr nahe zu dem des Waſſerſtoffs in einem einfachen Verhältniſſe ſtehe, ließ der Prout'ſchen Hypotheſe erneute Beachtung zu Theil werden. Dieſe ſteigerte ſich durch das Bekanntwerden der von Dumas 1842 ausgeführten Verſuche über die Zuſammenſetzung des Waſſers, aus welchen Derſelbe folgerte, daß in dem Waſſer nicht nur annähernd ſondern genau 8mal ſo viel Sauerſtoff als Waſſerſtoff enthalten und bei Annahme von gleich vielen Atomen der Elemente in dieſer Verbindung das Atomgewicht des Sauerſtoffs genau das 8fache von dem des Waſſerſtoffs ſei; gleichzeitig fand Dumas auch das Atomgewicht des Calciums genau 20mal ſo groß als das des Waſſerſtoffs. Welche Unterſuchungen ſeit 1840 zur Prüfung der Frage unternommen worden ſind, ob Dies allgemein, oder bei welchen Elementen nicht, ſtatthabe, kann hier nicht der Gegenſtand vollſtändigerer Berichterſtattung ſein, ſondern begnügen muß ich mich, von den vielen, mit mehr oder weniger Genauigkeit ausgeführten Arbeiten hier nur der von 1841 an durch Erdmann und Marchand, der von 1842 an durch Marignac, der ſpäter durch Dumas und namentlich der von 1860 an durch Stas veröffentlichten zu gedenken. Eben ſo wenig kann es meine Abſicht ſein, bezüglich der da erhaltenen Reſultate und der aus ihnen gezogenen Schlußfolgerungen ausführlichere Angaben zu machen. Daß die Prout'ſche Hypotheſe für viele Elemente

als zutreffend angeſehen worden iſt und als für einige ſich beſtimmt nicht bewährend, iſt bekannt; ebenſo, daß für die Aequivalent- oder Atomgewichte einzelner unter den letzteren Elementen hervorgehoben worden iſt — durch Marignac namentlich 1843 —, ſie laſſen ſich zwar nicht als Multipla nach ganzen Zahlen von dem Aequivalentgewichte des Waſſerſtoffs aber doch von dem halb ſo groß geſetzten Atomgewichte desſelben betrachten, und daß dann genaue Beſtimmungen für gewiſſe Elemente auch Dies als unzuläſſig erſcheinen ließen. Und endlich iſt in friſcheſter Erinnerung, daß allem Dem entgegen, was vielen Chemikern immer noch an einfacheren Beziehungen der Atomgewichte einer großen Zahl von Elementen zu dem des Waſſerſtoffs wahrſcheinlich war, Stas, nachdem er bereits 1860 auf Grund ſorgfältigſter Verſuche das ſ. g. Prout'ſche Geſetz als eine reine Illuſion beurtheilt hatte, 1865 zu demſelben Ergebniſſe kam, als er bezüglich der Zuſammenſetzung einer größeren Anzahl von Verbindungen und der hiernach den in ihnen enthaltenen Elementen beizulegenden Verbindungsgewichte die experimentalen Beſtimmungen mittheilte, bei welchen ſorgfältiger als bei allen früheren denkbare Fehlerquellen ausgeſchloſſen und Garantien für die Zuverläſſigkeit der Reſultate gegeben waren: die Beſtimmungen, durch welche die bis dahin gemachten und als innerhalb gewiſſer Grenzen zutreffend befundenen Vorausſetzungen bezüglich der Conſtanz der Zuſammenſetzung einer Verbindung, auch wenn dieſe unter verſchiedenen Umſtänden (Druck und Temperatur z. B.) gebildet iſt, und der Conſtanz der Verhältniſſe zwiſchen den Gewichten, welche ſich als Verbindungsgewichte der Elemente aus der Zuſammenſetzung ganz verſchiedener Verbindungen derſelben ableiten, als vollkommen ſcharf ſtatthabend nachgewieſen worden ſind.

Bei dieſen Diſcuſſionen über die Verhältniſſe zwiſchen den Zahlen, die als Verbindungs-: Atom- oder Aequivalentgewichte den Elementen zukommen, trat die Frage, nach welchen Prin-

cipien diese Gewichte und namentlich die als Atomgewichte aufgefaßten zu bestimmen seien, nicht ganz zurück, aber auch nicht so hervor, wie man Dies wohl erwarten könnte, und der letztere Umstand ließ es als statthaft erscheinen, mit der vorhergehenden Berichterstattung, deren Zerstückelung und Einflechtung an späteren Stellen noch störender sein würde, ununterbrochen von 1818 etwa bis zu der neueren Zeit vorzuschreiten. Aber innerhalb dieses Zeitraumes wurden noch andere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Verhältnisse gefunden, die man für die Atomgewichte der verschiedenen Elemente anzunehmen habe, und früher hierfür als leitende betrachtete wurden aufgegeben oder mindestens nicht mehr als allgemein gültige anerkannt. Ich werde in dem Folgenden darzulegen versuchen, welche Entdeckungen und Ansichten bis gegen 1840 in dieser Beziehung vorzugsweise Einfluß ausübten.

Bei der Unsicherheit, welche für die Ableitung der Atomgewichte der Elemente lediglich aus der Zusammensetzung der Verbindungen derselben blieb und nach dem S. 346 Berichteten schon frühe eingesehen und dann anerkannt war, ist es begreiflich, daß einzelne Chemiker sich nach noch anderen Hülfsmitteln für die Lösung jener Aufgabe umsahen. Solche konnten gewähret sein durch die Erkenntniß von Beziehungen zwischen den Gewichten, die als Atomgewichte den Elementen zukommen können, und physikalischen Eigenschaften, welche sich für die letzteren bestimmen lassen. Die einzige solche Beziehung, welche man bis 1819 kannte, war die zwischen den Atomgewichten der wenigen Elemente, deren specifische Gewichte für den Gaszustand ermittelt waren, und den letzteren. Wie fest namentlich von Berzelius dieser Anhaltspunkt für die Angabe der Atomgewichtsverhältnisse ergriffen wurde: diese seien bei Elementen dieselben wie die der specifischen Gewichte für den Gaszustand, ist uns aus dem S. 362 ff. Gesagten erinnerlich.

Eine zweite solche Beziehung wurde 1819 durch Dulong und Petit erkannt. Nach der Ermittelung der specifischen

Wärme für eine größere Zahl starrer unzerlegbarer Körper fanden die genannten Forscher*), daß bei diesen Körpern die specifischen Wärmen sich nahezu umgekehrt wie die von ihnen den ersteren beigelegten Atomgewichte verhalten. Diese Atomgewichte waren auf das des Sauerstoffs bezogen großentheils halb so groß gesetzt, als die von Berzelius damals angenommenen (vgl. S. 376): Pb = 12,95 (oder 103,6 für O = 8), Au = 12,43 (o. 99,4), Sn = 7,35 (o. 58,8), Zn = 4,03 (o. 32,2), Te = 4,03 (o. 32,2; die specifische Wärme für das Tellur war sehr unrichtig bestimmt), Cu = 3,96 (o. 31,7), Ni = 3,69 (o. 29,5), Fe = 3,39 (o. 27,1) und S = 2,01 (o. 16,1); theilweise gerade so groß: Pt = 12,16 (o. 97,3), oder ¼ so groß: Ag = 6,75 (o. 54,0), oder ¾ so groß: Bi = 13,30 (o. 106,4), oder ⅛ so groß: Co = 2,46 (o. 19,7; die Bestimmung der specifischen Wärme war gleichfalls eine sehr unrichtige). Dulong und Petit machten bezüglich der für die vorstehenden Elemente angegebenen Atomgewichte darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung dieser Größen nach den bisher in Anwendung gebrachten Principien gewöhnlich die Wahl zwischen mehreren, unter sich in einfachen Verhältnissen stehenden Zahlen unentschieden bleibe; sie selbst wählten diejenigen Zahlen, welche der von ihnen entdeckten Regelmäßigkeit entsprachen oder zu entsprechen schienen. Die Vergleichung der von ihnen gefundenen Zahlen für die specifischen Wärmen der genannten Elemente mit den Atomgewichten derselben, die Betrachtung, wie nahe und innerhalb der für die Bestimmung der beiderlei Größen zu vermuthenden Fehlergrenzen die Producte aus je der einen und der anderen zugehörigen Zahl unter sich übereinstimmen, lasse nämlich nicht daran zweifeln, daß hier ein physikalisches Gesetz vorliege, welches man verallgemeinern und auf alle elementaren Körper ausdehnen könne, und dieses Gesetz, welches noch nach ihnen benannt wird, formulirten sie in dem Ausspruch: die Atome aller einfachen Körper haben genau dieselbe Wärmecapacität. Sie hoben hervor,

*) Annales de chimie et de physique, T. X, p. 395.

welches Hülfsmittel dieſes Geſetz für die Entſcheidung bezüglich der den verſchiedenen Elementen zuzuſchreibenden Atomgewichte abgebe.

Bei aller Anerkennung der Wichtigkeit dieſer Entdeckung beeilten ſich indeſſen die Chemiker keineswegs, die bisher gebrauchten Atomgewichte ſo abzuändern, daß die neuen Zahlen dem ſo eben angegebenen Geſetze, und ſpeciell durchweg den von Dulong und Petit gefundenen ſpecifiſchen Wärmen entſprechen. Berzelius betrachtete das von dieſen Forſchern gefundene Reſultat als eines, welches für die theoretiſche Chemie von dem größten Gewichte ſei, erinnerte aber auch daran, daß einzelne der von Denſelben angenommenen Atomgewichte für die Verbindungen der betreffenden Elemente atomiſtiſche Verhältniſſe ergeben, welche unwahrſcheinlich ſeien; möglich ſei allerdings, daß bis dahin angenommene Analogien in der atomiſtiſchen Zuſammenſetzung der Verbindungen gewiſſer Metalle nicht exiſtiren, möglich aber auch, daß die von Dulong und Petit angegebene Geſetzmäßigkeit nicht allgemein gültig ſei. Es blieb ihm Dies zunächſt unentſchieden, und ſeine bisherigen Annahmen für die Atomgewichte der Elemente behielt er noch bei.

Veranlaſſung zur Abänderung fand Berzelius, nachdem auch noch die 1819 durch Mitſcherlich gemachte Entdeckung des Iſomorphismus bekannt geworden war, — eine Entdeckung, für welche Manches vor 1819 Beobachtete und Ausgeſprochene als ſie vorbereitend erſcheinen kann und die doch in unabhängigſter Weiſe gemacht worden iſt: nicht aus den früheren Wahrnehmungen und Anſichten über die Beziehungen zwiſchen chemiſcher Zuſammenſetzung und Kryſtallform hervorgehend, aber ſofort ſie alle vervollſtändigend und berichtigend. Ich habe jetzt zu beſprechen, wie dieſe Beziehungen vor Mitſcherlich aufgefaßt waren und wie ſie durch ihn, in der Aufſtellung der Lehre vom Iſomorphismus und vom Dimorphismus, beſſer erkannt wurden. Wenn auch für die vorgängigen Arbeiten etwas eingehendere

Angaben nöthig sind, um ersehen zu lassen, was Mitscherlich's Untersuchungen in's Klare brachten, so beabsichtige ich doch nicht, über jene Arbeiten einen vollständigen und alle literarischen Nachweise bringenden Bericht zu geben; und auch diese Untersuchungen will ich hier nur so weit verfolgen, als sie zur Erkenntniß einer allgemeiner gültigen Gesetzmäßigkeit führten, ohne daß alle späteren Nachweise für das Statthaben dieser Gesetzmäßigkeit in Einzelfällen hier aufzuzählen wären.

Die Benutzung der Krystallform als eines Kennzeichens für eine bestimmte Art von Materie: ein gewisses Mineral z. B. läßt sich weit zurückverfolgen; die Beachtung verschiedener Krystallform als eine Stütze für die Unterscheidung sonst ähnlicher Substanzen gleichfalls, und auch für die Erkenntniß ungleichartiger Zusammensetzung sonst ähnlicher Körper: verschiedener Salze z. B., wurde die Ungleichheit der Krystallform schon in einer ziemlich weit hinter uns liegenden Zeit in Betracht gezogen. Früherer, weniger deutlicher und oberflächlicherer Angaben nicht zu gedenken nannte z. B. Stahl schon im Anfange des vorigen Jahrhunderts unter den Eigenschaften, durch welche sich das im Kochsalz enthaltene Alkali von dem gewöhnlichen fixen Alkali (dem Kali) unterscheide, auch die, daß es mit Säuren Salze von anderer Krystallform bilde. Aber bestimmter trat die Frage nach der Beziehung zwischen den Krystallformen und den Zusammensetzungen verschiedener Substanzen erst hervor, als einerseits die Krystallographie in der Erkenntniß der Beständigkeit der Winkel, unter welchen die Flächen an den verschiedenen, auch durch Verzerrung abgeänderten Vorkommnissen derselben Krystallgestalt zu einander geneigt sind, in der Ableitung einer und derselben Grundform aus verschieden gestalteten Krystallen des nämlichen Minerales durch Spaltung, und in der Einsicht, wie sich verschiedene Krystallgestalten des nämlichen Minerales aus derselben Grundform ableiten lassen, weiter vorgeschritten war, und als andererseits man mit der qualitativen und der quantitativen Zusammensetzung krystallisirter Substanzen

— namentlich auch natürlich vorkommender, in deren Betrachtung sich die Krystallographie vorzugsweise ausgebildet hatte — besser bekannt geworden war. Hauy, welcher gegen das Ende des vorigen und in dem Anfange unseres Jahrhunderts die von ihm nach Romé de l'Isle's u. A. Vorgang wissenschaftlich begründete Krystallographie repräsentirte und zugleich der chemischen Zusammensetzung der Mineralien volle Beachtung schenkte, war der Ansicht, daß — abgesehen davon, daß in den s. g. Grenzformen des regulären Systemes gleichförmig krystallisirende Substanzen sehr ungleich zusammengesetzt sein können — Verschiedenheit in der Zusammensetzung und Verschiedenheit in der Krystallgestaltung (der Grundform sammt den nach den krystallographischen Regeln davon ableitbaren Formen) Hand in Hand gehen, Ungleichheit der Zusammensetzung bei gleicher Krystallgestaltung aber eben so wenig als Ungleichheit der letzteren bei Gleichheit der ersteren anzunehmen sei. Und für die Richtigkeit dieser Ansicht sprach, was Hauy aus der von ihm erkannten Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Krystallgestaltung von Mineralien bezüglich der gleichen oder der ungleichen Zusammensetzung folgerte und was die chemische Analyse bestätigte: die Erkenntniß der Identität solcher Mineralien, welche wie z. B. der Zirkon und der Hyacinth, der Smaragd und der Beryll u. a. meistens noch als verschiedene betrachtet worden waren; die Erkenntniß der Verschiedenheit solcher, welche wie z. B. der Smaragd und der Dioptas, der Schwerspath und der Cölestin u. a. damals noch zusammengeworfen wurden.

Es lagen indessen schon in dem Anfange dieses Jahrhunderts einige Beobachtungen vor, welche mit dieser Ansicht nicht in Einklang standen. Für den Arragonit hatten Thénard 1800 und Fourcroy und Vauquelin 1804 wie Klaproth schon 1788 dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung gefunden, wie für den wesentlich anders krystallisirten Kalkspath; Vauquelin 1802 für den Anatas dieselbe Zusammensetzung, wie für den anders krystallisirten Rutil. Aber noch größer war die Zahl damals schon bekannter Fälle, in welchen ungleich zusam-

mengesetzten Substanzen dieselbe Krystallgestaltung zukommt. In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts sicher, wenn nicht schon früher, war es bekannt, daß Kupfervitriol und Eisenvitriol in wechselnden Verhältnissen zusammenkrystallisiren können, und daß die Form dieser Krystalle die des Eisenvitriols ist, wußte Romé de l'Isle 1772 und zeigte Leblanc 1787, Letzterer auch, daß der Alaun selbst bei größerem Eisengehalt in der Form des reinen Alauns krystallisirt, und Vauquelin 1797, daß die Krystallisation des Alauns bei Gehalt an Kali oder an Ammoniak dieselbe ist. Auch für natürlich vorkommende Substanzen war Wechsel der Zusammensetzung bei Gleichbleiben der Krystallform gefunden. Von Klaproth und von Vauquelin lagen gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts Analysen desselben Minerals: Granat vor, welche die Zusammensetzung, namentlich den Thonerde- und den Eisenoxydgehalt sehr verschieden angaben; das als Rothgültigerz benannte Mineral war in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts oft untersucht worden, aber während neben Schwefel und anderen Metallen von einigen Chemikern Antimon in diesem Mineral als wesentlicher Bestandtheil gefunden war, hatten andere kein Antimon sondern Arsen als wesentlich in die Zusammensetzung eingehend angegeben; in Mineralien von der Form des Kalkspaths oder des Eisenspaths war neben Kohlensäure und Kalk ein Gehalt an anderen Basen in wechselnden Mengen gefunden. Berthollet betrachtete bald nach dem Anfange dieses Jahrhunderts derartige Fälle als die Ansicht Hauy's widerlegend, welcher Letztere sich dahin ausgesprochen hatte, daß die Zusammensetzung der kleinsten Theilchen, auf deren Form die Gestalt eines Krystalles der betreffenden Substanz beruhe, eine qualitativ und quantitativ constante sein müsse, und von welchem ein Ueberschuß an einem der von ihm hierfür als wesentliche angesehenen Bestandtheile oder das Vorhandensein anderer in der Art aufgefaßt wurde, man habe, was sich so als unwesentlich in die Zusammensetzung eines Krystalles eingegangen ergebe, als lediglich zwischen jenen kleinsten Theilchen eingemengt zu

betrachten. Hauy's Vorſtellung knüpfte an Bekanntſchaft mit Fällen an, in welchen eine gewiſſe Subſtanz die ihr eigenthümliche Kryſtallgeſtalt einem mechaniſchen Gemenge mit ſelbſt beträchtlich viel von einer anderen Subſtanz aufprägt, wenn er auch einmal, wo ſich ihm die Grundform einer wahren chemiſchen Verbindung mit der eines, in untergeordneter Menge in ihr enthaltenen Beſtandtheiles übereinſtimmend ergab, die Frage aufwarf, ob man bei der Claſſification der Mineralien dem Beſtandtheile, welcher der vorherrſchende ſei, oder dem, auf deſſen Kryſtallform die der Verbindung beruhe, mehr Beachtung ſchenken ſolle. Daß eine ſolche Frage beantwortet ſein müſſe, bevor ſich überhaupt eine Unterſcheidung und Claſſification der Mineralien nach ihren Grundformen und Dem, was Hauy für die chemiſche Zuſammenſetzung der kleinſten Theilchen für wahr hielt, verſuchen laſſe, hob Berthollet 1803 hervor, und auch, wie unverträglich mit Hauy's Annahme der bloßen Einmengung einzelner Beſtandtheile in gewiſſen Kryſtallen die Durchſichtigkeit der letzteren ſei.

Berthollet ſelbſt war damals der Anſicht, dieſelbe Kryſtallform könne einer Verbindung bei wechſelnder Zuſammenſetzung der letzteren zukommen, und derſelben Zuſammenſetzung je nach den Umſtänden, unter welchen die Kryſtalliſation ſtatt hat, ſelbſt weſentlich verſchiedene Kryſtallform; Letzteres ſchienen ihm u. a. Kalkſpath und Arragonit zu beweiſen, während Hauy an der Hoffnung feſthielt, für das letztere Mineral möge doch noch eine, von der des erſteren verſchiedene Zuſammenſetzung, etwa ein bis dahin noch nicht aufzufindender Beſtandtheil nachgewieſen werden. Als einen ſolchen hatte Kirwan allerdings ſchon 1794 Strontian vermuthet, aber Thénard hatte vergebens danach geſucht; und Fourcroy und Vauquelin, als ſie 1804 die ganz gleiche Zuſammenſetzung der beiden genannten Mineralien beſtätigt hatten, warfen doch auch die Frage auf, ob nicht dieſelbe chemiſche Verbindung je nach Umſtänden mit Annahme verſchiedener Grundformen kryſtalliſiren könne. Den Meiſten erſchien Dies indeſſen damals ſo wie Hauy als etwas nicht

Vorauszuſetzendes; die Möglichkeit ungleicher Grundform ohne Ungleichheit der Zuſammenſetzung wäre, wie Dieſer meinte, eine Wirkung ohne Urſache und Etwas, was der geſunde Menſchenverſtand in Abrede ſtelle. Als etwas beſſer Begreifliches galt Hauy's Anſicht, daß eine gewiſſe Menge einer Subſtanz die ihr eigenthümliche Kryſtallform auch bei gleichzeitiger Ausſcheidung mit einer ſelbſt beträchtlichen Menge einer anderen und für ſich anders kryſtalliſirenden zum Vorſchein könne kommen laſſen. So wurde der kohlenſaure Kalk als das die Kryſtallform Bedingende auch in den rhomboëdriſchen Spathen betrachtet, in welchen neben Kohlenſäure außer Kalk noch andere Baſen enthalten ſind, und dafür, wo er etwa ganz fehlen ſollte, blieb die Annahme möglich, er ſei das urſprüngliche Formgebende geweſen und in den bereits gebildeten Kryſtallen der Kalk erſt nachträglich durch eine andere Baſe erſetzt worden, oder endlich noch die, daß außer den regulären ſ. g. Grenzformen, für welche zugeſtanden war, daß ſie den kleinſten Theilchen auch ganz verſchieden zuſammengeſetzter Körper zukommen können (vgl. S. 398), auch noch eine oder die andere nicht zu den regulären gehörige Geſtalt, wie gerade das für den Kalkſpath angenommene Rhomboëder, ſich als eine ſolche Grenzform erweiſen könne. Eine ſolche Grenzform war aber unzweifelhaft die reguläre des Alauns, und das Gleichbleiben der Kryſtallgeſtalt desſelben bei Wechſel der Zuſammenſetzung deßhalb Hauy's Lehre nicht widerſprechend; mehr nebenbei, als weil er das Bedürfniß einer Erklärung dafür gefühlt hätte, daß der Alaun Kali oder Ammoniak oder beide Alkalien enthalten kann, ſprach Hauy davon, daß dieſe Identität der Functionen, die ein Alkali durch ein anderes zu erſetzen geſtatte, den Chemikern einen neuen Gegenſtand zu anziehenden Forſchungen biete. Uebrigens ſchienen auch bald die Reſultate von Unterſuchungen, welche bezüglich der Miſchung und der Form künſtlich dargeſtellter Kryſtalle ausgeführt wurden, weitere Beweiſe dafür abzugeben, daß ein Theil von dem in einem Kryſtall Enthaltenen die Form desſelben bedingen und das Uebrige ſich in Beziehung hierauf paſſiv verhalten könne.

Bernhardi veröffentlichte 1809 einige Beſtimmungen darüber, wie weit das Vermögen einer Subſtanz gehe, ihre Form einer anderen mitzutheilen. Die Verſchiedenheit der Kryſtallgeſtalten des Eiſen-, des Kupfer- und des Zinkvitriols war jetzt außer Zweifel ſtehend; frühere Wahrnehmungen (vgl. S. 297) beſtätigend und erweiternd fand Bernhardi, daß eine kleinere Menge Eiſenvitriol die Form desſelben einer beigemiſchten größeren Menge Kupfer- oder Zinkvitriol mittheile, aber viel Kupfervitriol auch den Eiſenvitriol zu der Annahme der Form des erſteren veranlaſſen könne; wenig Kupfervitriol, glaubte er zu finden, könne ſchon ſeine Form dem ihm zu Kryſtallen ſich beimiſchenden Zinkvitriol mittheilen. Solche Ergebniſſe ſeiner Verſuche ließen auch ihn ſich dafür ausſprechen, daß der Eiſenſpath und der Braunſpath wohl als kohlenſaurer Kalk zu betrachten ſeien, welcher die kohlenſauren Salze von Eiſen und Mangan in ſeine Miſchung aufgenommen habe.

In der Zeit, in welcher die jetzt dargelegten Anſichten über die Beziehungen zwiſchen der chemiſchen Zuſammenſetzung und der Kryſtallform die herrſchenden waren, wurden übrigens auch noch andere geäußert, welche, damals weniger beachtet, doch immerhin dafür vorbereiteten, wie ſpäter eine beſſere Erkenntniß jenes Gegenſtandes zu baldiger Geltung in der Wiſſenſchaft kam. Prouſt betrachtete natürlich vorkommende Subſtanzen von gleicher Kryſtallform aber von wechſelnder Zuſammenſetzung als nach veränderlichen Verhältniſſen aus Verbindungen gemiſcht, die ihrerſeits nach feſten Proportionen zuſammengeſetzt ſeien, und für dieſe zuſammenkryſtalliſirenden Verbindungen hob er etwas Gemeinſames — wenig, aber doch Etwas — bezüglich der Zuſammenſetzung hervor. Für einige rhomboëdriſche Spathe gab er 1804 an, ſie ſeien Vereinigungen von kohlenſauren Salzen dreier Baſen, einer erdigen und zwei metalliſcher (er kannte außer dem Eiſen- auch den Mangangehalt dieſer Mineralien), und dieſe letzteren Salze enthalten die Oxyde mit dem Minimum von Sauerſtoff (die Oxydule); in demſelben Jahr unterſchied er arſenhaltiges und antimonhaltiges Rothgültigerz und Miſch-

ungen beider, und meinte er, immer doch seien in diesen Mineralien die Metalle mit Schwefel gesättigt; wie er sich bald nachher noch über solche Vereinigungen von Verbindungen nach festen Proportionen aussprach, wurde bereits S. 238 erinnert. Hier ist nicht von der einen oder der anderen der vereinigten eigentlichen Verbindungen als der formgebenden die Rede, aber auch die Beachtung der gleichen Krystallform derselben tritt nicht hervor, läßt sich gleich Kenntniß derselben (da ja um ihrer willen z. B. das arsenhaltige Rothgültigerz mit dem antimonhaltigen zusammengeworfen worden war) annehmen. — Andererseits ließen Kalkspath und Arragonit es wiederholt bezweifeln, ob Hauy's fundamentale Annahme, daß Einer Zusammensetzung Eine Grundform entspreche, richtig sei; als Thénard und Biot 1807 beide Mineralien noch einmal qualitativ und quantitativ ganz gleich zusammengesetzt gefunden hatten, kamen sie auch wieder zu dem Resultat: dieselben Bestandtheile können bei ihrer Vereinigung nach denselben Proportionen Verbindungen von verschiedenen physikalen Eigenschaften bilden, sei es, daß die Molecüle jener Bestandtheile an sich die Fähigkeit haben, sich nach mehrerlei Arten zu verbinden, sei es, daß sie diese Fähigkeit durch den vorübergehenden Einfluß eines anderen Agens erhalten, welches dann weggeht ohne daß die Verbindung deßhalb zu bestehen aufhört. Dieses Resultat schien sich indessen nicht zu bewähren, und jene Annahme Hauy's eine neue und glänzende Bestätigung zu erhalten, als Stromeyer 1813 in den von ihm untersuchten Arragoniten den schon früher vermutheten aber nicht gefundenen kohlensauren Strontian als Bestandtheil nachwies. Klein zwar (bis höchstens 4 p. C.) und wechselnd ergab sich der Gehalt an der Substanz, welche für eine weit überwiegende Menge kohlensauren Kalks die Annahme einer dem letzteren für sich nicht zukommenden Krystallform bewirken sollte; aber eine Ursache dafür schien doch, Hauy's Voraussagung ganz entsprechend, wirklich erkannt zu sein, weßhalb Kalkspath und Arragonit wesentlich verschieden krystallisirt sind, und um so fester die Ansicht begründet zu sein, daß in gleich krystallisirten

Verbindungen von wechſelnder Zuſammenſetzung die Gleichheit der Form auf dem Einfluß Einer darin enthaltenen, nach feſten Proportionen zuſammengeſetzten Verbindung beruhe.

Eine etwas andere Auffaſſung, wie für eine Verbindung von beſtimmter Kryſtallform ein Wechſel der Zuſammenſetzung und doch in gewiſſem Sinne ein Gleichbleiben der letzteren möglich ſei, lehrte J. N. Fuchs 1815 kennen. In dem von ihm als Gehlenit unterſchiedenen Mineral beſtimmte er als Beſtandtheile desſelben Kieſelſäure, Thonerde, Kalk, Eiſenoxyd und Waſſer; das Statthaben einfacher Verhältniſſe zwiſchen den Sauerſtoffgehalten der Beſtandtheile chemiſcher Verbindungen war damals ſchon bekannt, und Fuchs fand, daß ſich ſolche einfache Verhältniſſe für das von ihm unterſuchte Mineral dann ergeben, wenn er den Sauerſtoffgehalt des Kalks und den des Eiſenoxyds zuſammenfaſſe, die Summe beider mit den Sauerſtoffgehalten der übrigen Beſtandtheile vergleiche. Er halte, ſagte er, das Eiſenoxyd nicht für einen weſentlichen Beſtandtheil dieſes Minerals, ſondern nur für einen vicarirenden, wenn er ſich ſo ausdrücken dürfe: für einen Stellvertreter von faſt eben ſo viel Kalk, welcher bei der Abweſenheit des Eiſenoxyds noch vorhanden ſein müßte, um mit den anderen Beſtandtheilen in das gehörige Verhältniß zu treten; und er glaube, daß ſich in der Folge Varietäten finden werden, die wenig oder gar kein Eiſenoxyd, dagegen aber größere Mengen Kalk enthalten. Aus dieſem Geſichtspunkte, meinte er, werde man die Reſultate der Analyſen mehrerer Mineralien betrachten müſſen, wenn man ſie einerſeits mit der chemiſchen Proportionslehre in Uebereinſtimmung bringen, andererſeits verhindern wolle, daß die Gattungen unnöthig und ſelbſt wegen kleiner Zuſammenſetzungsverſchiedenheiten zerſplittert werden. Auch daran, daß Ammoniak ſo gut wie Kali in die Zuſammenſetzung des Alauns einzugehen vermöge, erinnerte Fuchs; das Ammoniak könne hier die Stelle des Kali's ganz oder zum Theil vertreten, und umgekehrt. Fuchs war alſo der Anſicht, daß in einer Verbindung, welche aus gewiſſen Beſtandtheilen nach beſtimmten Verhältniſſen der

Sauerſtoffgehalte derſelben zuſammengeſetzt ſei, Ein Beſtandtheil theilweiſe durch einen vicarirenden Körper erſetzt ſein könne, ſo daß der Sauerſtoffgehalt des letzteren den des Reſtes von dem erſteren zu der nöthigen Größe ergänze; für den theilweiſe vertretenen und den vertretenden Körper ſah Fuchs analoge atomiſtiſche oder ſtöchiometriſche Zuſammenſetzung nicht als nothwendig an (den Kalk betrachtete er gemäß den von Berzelius damals gemachten Annahmen für die Atomgewichte der Elemente als CaO^2, das Eiſenoxyd als FeO^3). — Was aber hier von richtigerer Erkenntniß des Wechſels zwiſchen gewiſſen Beſtandtheilen in einer durch beſtimmte Kryſtallform charakteriſirten Subſtanz als vorbereitet erſcheinen könnte, wurde durch Fuchs ſelbſt zunächſt nicht zur Reife gebracht. Als er 1817 zeigte, daß dem Arragonit und dem Strontianit, und wahrſcheinlich auch dem Witherit und dem Weißbleierz ſehr ähnliche Kryſtallgeſtaltung zukomme, hob er wohl hervor, daß ſolche Uebereinſtimmung der Kryſtalliſation auch dem Chemiker Winke bezüglich der Zuſammenſetzung der betreffenden Körper gebe, welche dann oft etwas Gemeinſames: Einen gemeinſchaftlichen Beſtandtheil, namentlich dieſelbe Säure enthalten; ſo ſei Dies auch der Fall für Schwerſpath, Cöleſtin und Bleivitriol. Aber nur ſehr im Vorübergehen war da die Rede davon, daß in einem Mineral auch eine geringe Menge eines Beſtandtheiles als Stellvertreter eines anderen vorkommen könne; mit größerer Beſtimmtheit hingegen davon, daß die Kryſtallform des Arragonits weſentlich durch den in ihm enthaltenen kohlenſauren Strontian bedingt ſei, und daß ein in kleiner Menge vorhandener Beſtandtheil eines Minerals — wie Fuchs ſich ausdrückte — über einen in viel größerer Menge vorhandenen bezüglich der anzunehmenden Kryſtallform Meiſter werden könne.

Daß die Kryſtallform einer zuſammengeſetzten Subſtanz auf Einer in ihr enthaltenen Verbindung beruhe, deren Beſtandtheile nach feſtem Verhältniß — oder doch nach conſtantem Verhältniß der Sauerſtoffgehalte, wie Fuchs Dies bei Annahme des Vicarirens gewiſſer Baſen meinte — mit einander

vereinigt ſeien, und daß dieſe formgebende Verbindung keineswegs das in jener Subſtanz allein oder auch nur überwiegend ſich Findende zu ſein brauche, war alſo immer noch die herrſchende Lehre. Dieſe Lehre blieb auch noch die im Allgemeinen gültige, als Gay-Luſſac 1816 dafür, daß bei gleichbleibender Kryſtallgeſtalt die Zuſammenſetzung eine wechſelnde ſein könne, nicht den Gehalt der Subſtanz an Einer formgebenden Verbindung als das Bedingende betrachtet hatte, ſondern wiederum — aber weiter gehend als Prouſt (vgl. S. 402) — den Gehalt der Subſtanz an mehreren Verbindungen, welche auf die Form des ſie enthaltenden Kryſtalles in derſelben Weiſe Einfluß ausüben. — Gelegentlich der Mittheilung der Reſultate einer Unterſuchung von Bucholz und Meiſſner, nach welcher keineswegs in allen Arragoniten kohlenſaurer Strontian enthalten iſt, ſprach nämlich Gay-Luſſac von den verſchiedenen Arten, wie die Beſtandtheile einer Subſtanz vereinigt ſein können, und auch von der bis dahin zu wenig beachteten des Zuſammenkryſtalliſirens gewiſſer Körper nach veränderlichen Verhältniſſen: Ein Kryſtall von Kalialaun vergrößere ſich in einer geſättigten Löſung von Ammoniakalaun ohne Aenderung der Form, und ſo könne ein, in verſchiedenen Schichten ungleichartig zuſammengeſetzter Kryſtall reſultiren; es beruhe Dies offenbar darauf, daß die Molecüle der beiden Alaunarten dieſelbe Form haben und unzweifelhaft mit denſelben Kräften begabt ſeien; in einem ſolchen Falle, wo verſchieden zuſammengeſetzte Molecüle in ganz gleicher Weiſe zu der Bildung eines Kryſtalles beitragen können, habe man zu erwarten, daß ſie ſich nach ganz wechſelnden Verhältniſſen mit einander vereinigen. — Aber wie der Gehalt an Einer Verbindung in der Subſtanz eines Kryſtalles die Annahme der der erſteren zukommenden Kryſtallform auch für große Mengen noch anderer beigemiſchter Körper bedingen könne, erſchien namentlich als durch die, 1817 bekannt gewordenen Unterſuchungen Beudant's über die relative Wichtigkeit der Kryſtallform und der chemiſchen Zuſammenſetzung für die Feſtſtellung der Mineralſpecies noch beſtimmter als vorher nachgewieſen. Als ſicher er-

kannt betrachtete dieser Forscher, daß derselben chemischen Zusammensetzung immer dieselbe Krystallgestalt zukomme; aber mit der Umkehrung dieser Wahrheit: daß aus der Gleichheit der Form auch auf die Gleichheit der Zusammensetzung zu schließen sei, stehen — abgesehen von den Fällen, in welchen es sich um s. g. Grenzformen handele — zahlreiche Erfahrungen in einem Widerspruche, der sich nach Ansicht der Mineralogen in der Art beseitigen lasse, daß man den Wechsel der Zusammensetzung als nur auf dem Vorhandensein zufälliger Beimischungen beruhend betrachte, während es von chemischer Seite her bestritten sei, daß man solche vermeintliche Beimischungen auch dann annehmen dürfe, wenn der Gehalt an denselben ein beträchtlicher sei. Daß jedoch selbst für eine zusammengesetzte Substanz, an welcher kein Merkmal eines mechanischen Gemisches zu ersehen sei, ein in veränderlicher und selbst kleiner Menge darin enthaltener Bestandtheil die wichtige Rolle spiele, die Krystallform der ganzen Substanz zu bestimmen, folgerte Beudant aus der von ihm wieder aufgenommenen Untersuchung der gemischten Vitriole. Krystalle, welche aus Kupfervitriol und Eisenvitriol bestanden, zeigten die Form des letzteren, wenn auch der Gehalt an demselben der kleinere, selbst nur 9 p. C. betragend war; aus Zinkvitriol und Eisenvitriol gemischte Krystalle hatten die Form des letzteren bei einem Gehalt an 15 p. C. desselben oder mehr; und für Krystalle, in welchen die drei Vitriole gemischt waren, reichte ein Gehalt an weniger als 3 p. C. Eisenvitriol dafür hin, daß ihre Krystallform die des letzteren war, während nach Beudant's Angabe aus der eisenfreien gemischten Lösung der beiden anderen Vitriole die letzteren in anderen Formen, als die des Eisenvitriols ist, krystallisiren, in dieser aber sofort nach Zusatz von etwas Eisenvitriol. Deutlich ergebe sich hieraus, glaubte man jetzt, daß eine Substanz in der ihr eigenthümlichen Form auch bei Beigemischtsein einer viel größeren, selbst mehr als das Dreißigfache betragenden Menge von Anderem krystallisiren könne, und man sprach von dem erstaunlichen Despotismus, welchen der Eisenvitriol in solchen gemischten Krystallen über

die anderen Vitriole ausübe. Daß Beudant's Folgerung, die Gestalt dieser Krystalle beruhe nur auf dem Gehalte derselben an Eisenvitriol, welcher ihnen seine Form gebe, als die natürlichste erscheine, gestand auch Wollaston 1818 zu, welcher übrigens hervorhob, daß die Durchsichtigkeit der Krystalle der Auffassung widerspreche, in ihnen sei mit Einer Verbindung Anderes nur so wie in einem Gemenge gemischt; aber in einem sehr wichtigen Punkte führten seine, sonst Beudant's Angaben bestätigenden Versuche zu einem abweichenden Resultat: er erhielt aus Zink- und Kupfervitriol gemischte Krystalle, welche auch bei Abwesenheit von Eisenvitriol die Form des letzteren besaßen. Wollaston sprach geradezu aus, daß die Frage, auf was die Krystallgestalt solcher Substanzen beruhe, zu einer sehr schwierigen geworden sei; diese Schwierigkeiten erkannte allerdings Beudant nicht an, welcher sofort erklärte, daß aus Zink- und Kupfervitriol gemischte Krystalle von der Form des Eisenvitriols immer auch mindestens Spuren des letzteren enthalten, und die Art, wie die Bestandtheile solcher Krystalle nach veränderlichen Verhältnissen mit einander vereinigt seien, keineswegs als eine mechanische Mengung betrachtet wissen wollte, sondern sie als eine chemische Mengung bezeichnete.

Namentlich für solche Verbindungen, welche bezüglich ihrer Zusammensetzung Aehnlichkeit haben — z. B. neutrale Salze derselben Säure sind —, war die Fähigkeit des Zusammenkrystallisirens unter Annahme einer Gestalt, welche die der Einen formgebenden Verbindung sei, beobachtet worden. Diese Aehnlichkeit der Zusammensetzung wurde aber hierfür damals kaum berücksichtigt, und Prouſt's Andeutungen (vgl. S. 402) wurden nicht weiter verfolgt: selbst dann nicht, als die Aufmerksamkeit bereits darauf gelenkt war, daß einzelne analog zusammengesetzte Verbindungen sehr ähnlich krystallisiren (vgl. S. 405). Daß man auch ziemlich ungleich constituirte Verbindungen — einfachere und zusammengesetztere Verbindungen von Schwefel mit Metallen z. B. — als des Zusammenkrystallisirens in solcher Weise fähig betrachtete, geht daraus hervor, wie Beudant

für wechselnd zusammengesetzte Krystalle Eines Minerals — des Fahlerzes z. B. — die darin gemischten Verbindungen sondern zu können glaubte. Davon war also auch nicht die Rede, daß man der Beachtung der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung, welche die Chemiker gegen 1818 schon nach chemischen Proportionen angaben, weiter nachgegangen wäre und daß man etwa für die zusammenkrystallisirenden wasserhaltigen schwefelsauren Salze die Frage aufgeworfen hätte, ob sie mit gleichem oder verschiedenem Wassergehalt in den gemischten Krystallen enthalten seien; keine Aeußerung finden wir, welche uns schließen ließe, daß man damals daran gezweifelt habe, jeder der in einem solchen Krystalle enthaltenen Vitriole besitze darin denselben Wassergehalt, welchen er auch für sich, wenn gleich in anderer Form krystallisirend hat. So blieb die richtigere Erkenntniß der Beziehungen, in welchen Krystallform und chemische Zusammensetzung stehen, für solche gemischte Krystalle noch verborgen; sie blieb es überhaupt, so lange man in dem Streben nach ihr von dem krystallographisch Constatirten ausging und danach suchte, wie sich Das, was die Chemie ergebe, zu dem Ersteren stelle; sie offenbarte sich Mitscherlich's Scharfblick, als Dieser für Verbindungen, deren analoge chemische Zusammensetzung er zunächst constatirt hatte, Uebereinstimmung der Krystallgestalt wahrnahm und von der so gewonnenen Grundlage aus weiter forschte.

„Daß die Uebereinstimmung vieler Erscheinungen, welche die Verbindungen, die nach gleichen Proportionen zusammengesetzt sind und gleiche Krystallisation haben, in ihrem chemischen Verhalten zeigen, sich entweder gar nicht oder nur sehr gezwungen auf die Uebereinstimmung der Krystallisation, als den Grund derselben, zurückführen läßt; daß sie uns vielmehr auf einen viel tiefer verborgenen Grund hinzeigt, aus dem zugleich die Verbindung der Körper nach Voluminibus [d. i. nach chemischen Proportionen] und die übereinstimmende Krystallisation zu erklären ist", scheine ihm gewiß zu sein, sagte E. Mitscher-

lich (1794—1863) gleich im Eingange der Abhandlung „über die Kryſtalliſation der Salze, in denen das Metall der Baſis mit zwei Proportionen Sauerſtoff verbunden iſt", welche er im Dezember 1819 der Berliner Akademie vorlegte*). Er hatte 1818 begonnen, die Salze der Arſenſäure und der Phosphorſäure zu unterſuchen — zweier Säuren, für deren jede damals gefunden worden war, daß ſie 5 Prop. Sauerſtoff auf 1 Prop. des anderen Elementes enthalte —, und bald die Uebereinſtimmung der Kryſtallgeſtalt bei denjenigen Salzen bemerkt, welche die eine oder die andere Säure mit derſelben Baſe und Waſſer nach denſelben chemiſchen Proportionen bildet; genauere kryſtallographiſche Beſtimmungen, die er jetzt als nöthig erkannte und für welche ihm G. Roſe's Anleitung und Unterſtützung zu Theil wurde, ſtellten die Gleichgeſtaltigkeit dieſer Salze außer Zweifel. Mitſcherlich ſuchte erfolglos nach anderen Säuren, welche analog zuſammengeſetzt mit derſelben Baſe gleich kryſtalliſirte Salze geben; aber er erwartete nun, daß zwei analog zuſammengeſetzte Baſen mit derſelben Säure Salze von gleicher Kryſtallform hervorbringen müſſen. Als Baſen, welche mit derſelben Säure gleichkryſtalliſirte Salze bilden, erkannte er zunächſt Kali und Ammoniak; aber wenn ihm auch dieſe Wahrnehmung Hoffnung auf neue Aufſchlüſſe bezüglich der noch räthſelhaften Natur des Ammoniaks verſprach, war ihm doch noch werthvoller, was die Salze ſolcher Baſen ergaben, deren Conſtitution bereits als feſtgeſtellt erſchien: daß die Salze des Baryts, des Strontians und des Bleioxyds mit denſelben Säuren gleiche Kryſtallgeſtalt haben, daß den kohlenſauren Salzen des Kalks, des Zinkoxyds, des Eiſen- und des Manganoxyduls dieſelbe rhomboëdriſche Kryſtallform zukomme, daß, wie ſeine Beſtimmungen ihn ſchließen ließen, die ſchwefelſauren Salze des Manganoxyduls und des Kupferoxyds, ſodann die des Eiſenoxyduls und des Kobaltoxyduls, endlich die des Zinkoxyds, des Nickeloxyduls und der Magneſia bei gleichem Verhältniſſe der

*) Abhandlungen der phyſikaliſchen Klaſſe der K. Akademie der Wiſſenſchaften in Berlin aus den Jahren 1818 u. 1819, S. 426.

Sauerstoffgehalte der Säure, der Base und des Krystallwassers in derselben Form krystallisiren. Jetzt bekam auch richtigere Deutung, was früher schon über s. g. gemischte Vitriole von der Form des Eisenvitriols beobachtet war, in welchen man die einzelnen Vitriole mit ungleichen Wassergehalten (nach Proportionen bemessen), so wie sie ihnen für den reinen Zustand zukommen, angenommen hatte; Mitscherlich zeigte, daß die letztere Annahme ganz unrichtig ist: daß in jedem gemischten Vitriol, welcher die Krystallgestalt eines darin enthaltenen einfachen hat, der Krystallwassergehalt des letzteren auch dem beigemischten zukommt, und wenn auch er fand, daß eisenfreie Krystalle, welche mehrere schwefelsaure Salze enthalten, die Gestalt des Eisenvitriols haben können, so fügte er dieser seiner Angabe noch die hinzu, daß dann jedes in einem solchen Krystall enthaltene schwefelsaure Salz den Krystallwassergehalt des Eisenvitriols besitzt. Endlich konnte Mitscherlich auch noch mittheilen, daß alle die Doppelsalze, welche er aus den schwefelsauren Salzen der zuletzt genannten sieben Basen mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak erhielt, die gleiche Krystallgestalt bei Zusammensetzung nach denselben Proportionen — nur daß die Ammoniakverbindungen immer eine gewisse Menge Wasser mehr enthalten als die Kaliverbindungen — haben.

Wie einfach und übersichtlich war jetzt, was vorher so viel Unklarheit und Verwickelung geboten hatte: die Zusammensetzung ähnlicher Substanzen nach denselben Proportionen bedinge gleiche Krystallform, und ungleiche Krystallisation ähnlicher Substanzen zeige Zusammensetzung nach verschiedenen Proportionen an; in Krystallen, welche mehrere Substanzen nach veränderlichen Verhältnissen mit einander gemischt enthalten, sei nicht Eine die, welche die Gestalt bestimme und ihre Form dem Beigemischten aufzwinge, sondern die Gestalt jedes solchen gemischten Krystalls sei die allen in demselben vorhandenen Substanzen für die Zusammensetzungen, mit welchen sie darin enthalten sind, gemeinsame, — so kann man die allgemeineren Er-

gebniſſe der Unterſuchungen, welche Mitſcherlich hier vorlegte, zuſammenfaſſen. — Bei allen Verbindungen, ſagte Mitſcherlich, welche von ihm unterſucht worden ſeien, habe er das von ihm zuerſt bei den phosphorſauren und arſenſauren Salzen entdeckte Geſetz beſtätigt gefunden: „daß nämlich, wenn zwei verſchiedene Subſtanzen ſich mit gleichen Voluminibus [Proportionen] einer dritten verbinden, die beiden Körper, die aus dieſer Verbindung entſtehen, in allen ihren Verbindungen mit anderen Subſtanzen Körper hervorbringen, die nach denſelben Verhältniſſen zuſammengeſetzt ſind, und daß, wenn die mit ihnen verbundene Subſtanz dieſelbe iſt, die zwei aus dieſer Verbindung entſtandenen Körper dieſelbe Form haben, und daß dieſe Formen ſo übereinſtimmend ſind, an Werth und Anzahl der Flächen und Winkel, daß es nicht möglich iſt, irgend eine Verſchiedenheit, ſelbſt nicht einmal in den Charakteren die ganz zufällig ſcheinen, aufzufinden". — Welche Erkenntniß von Wahrem wurde hier geboten, und wie vielfach war ſie auf Irriges geſtützt, an deſſen Berichtigung Mitſcherlich ſelbſt dann ſo großen Antheil hatte. Denn unrichtig waren noch einzelne kryſtallographiſche Beſtimmungen; ich habe auf dieſe, und daß ſie hier ſelbſt noch für ſolche Subſtanzen vorkommen, für welche die früheren irrigen Deutungen ihrer Kryſtallgeſtalten bereits Berichtigung gefunden hatten, nicht einzugehen, weil es hier nur auf Uebereinſtimmung oder weſentliche Verſchiedenheit der Formen ankommt. Unrichtig war die Behauptung, daß ähnlich geſtaltete analoge Verbindungen auch in den Neigungen der Flächen keine Verſchiedenheit zeigen. Unrichtig waren einzelne chemiſche Beſtimmungen, nach welchen z. B. die Formverſchiedenheit des Eiſen- und des Zinkvitriols, und der ſo wie der erſtere oder ſo wie der letztere geſtalteten einfachen oder gemiſchten Vitriole, auf einer Ungleichheit in dem Gehalt an Kryſtallwaſſer (dem Verhältniſſe des Sauerſtoffgehaltes deſſelben zu dem des baſiſchen Beſtandtheiles) beruhen ſollte. Solche Irrthümer: gerade ſo weit ſie Beſchränkungen der von Mitſcherlich entdeckten Geſetzmäßigkeit oder Ausnahmen von

derselben übersehen ließen, waren gleichsam dafür nöthig, daß diese Gesetzmäßigkeit so bestimmt erkannt, so zuversichtlich ausgesprochen werden konnte. — Wenn hier für Salze von analoger Zusammensetzung die Uebereinstimmung der chemischen Proportionen, nach welchen Säuren, Basen und Krystallwasser, wo solches vorhanden, in ihnen enthalten seien, als gleiche Krystallform bedingend hingestellt wurde, so wurde doch auch angegegeben, welche Säuren und welche Basen Salze von solcher Uebereinstimmung der Zusammensetzung zu bilden vermögen: der Grund für die spätere Aufstellung von Gruppen s. g. isomorpher Säuren und Basen war gelegt. Die Möglichkeit war gegeben, auf die Form auch solcher Verbindungen zu schließen, welche nicht im krystallisirten Zustand untersucht werden können. Als sehr wahrscheinlich betrachtete es Mitscherlich damals bereits, daß alle die schwefelsauren Salze, welche mit Krystallwasser nach denselben Proportionen vereinigt gleiche Krystallgestalt zeigen, auch wasserfrei krystallisirt gleiche Form zeigen würden; und mit noch größerer Sicherheit sprach er davon, daß auch für die Basen dieser Salze gleiche Krystallform vorauszusehen sei. Was er für Basen von der Constitution des Eisenoxyduls nicht nachweisen konnte, ließ sich für solche von der Constitution des Eisenoxyds darthun: die gleiche Krystallform des Magneteisens und des Automolits (Gahnits), in denen einerseits Eisenoxydul und Zinkoxyd als Bestandtheile enthalten seien, welche dieselbe Krystallisation hervorbringen, machte es ihm wahrscheinlich, daß auch die anderen Bestandtheile: Eisenoxyd und Thonerde, dieselbe Krystallisation in ihren Verbindungen zeigen; die Darstellung des Eisenalauns und die Uebereinstimmung desselben nach Form und Zusammensetzungsverhältnissen mit dem gewöhnlichen (Thonerde-) Alaun bestätigten diese Voraussicht; aber die Krystallisationen der letztgenannten Oxyde im freien Zustande: die des Eisenglanzes und die des Corunds, kommen sich auch so nahe, daß an ihrer Uebereinstimmung kaum zu zweifeln sei. — Nach solchen Resultaten konnte Mitscherlich wohl darauf hinweisen, es werde sich

nun auch die [wechſelnd gefundene] Zuſammenſetzung natürlich vorkommender kohlenſaurer Salze, des Granats, des Glimmers und anderer Mineralien erklären laſſen, und geradezu die Hoffnung ausſprechen, daß das Studium der Kryſtalliſationen jetzt eben ſo ſicher und beſtimmt als die chemiſche Analyſe das Verhältniß der Beſtandtheile der Körper angeben werde.

Ich habe mich bei dieſer erſten Mittheilung Mitſcherlich's über die Beziehungen, welche zwiſchen der chemiſchen Zuſammenſetzung und der Kryſtallform beſtehen, etwas länger aufgehalten, denn ohne eingehendere Angaben iſt dafür, wie unſere Wiſſenſchaft mit einer ſo wichtigen Entdeckung bereichert wurde, eine deutlichere Vorſtellung nicht zu geben. 1820 wurde dieſe Mittheilung in weiterem Kreiſe bekannt, in demſelben Jahr auch durch eine Bearbeitung*), welche neben weniger erheblichen Abänderungen eine vollſtändigere Aufzählung der von Mitſcherlich ſelbſt unterſuchten Salze brachte, und auch einen Blick auf die Zuſammenſetzung und die Kryſtallform mehrerer anderer Verbindungen, für deren einige Mitſcherlich jetzt bereits die Frage aufwerfen mußte, weßhalb bei ihnen, bei anſcheinend ganz gleicher Zuſammenſetzung, die Kryſtallgeſtalten doch verſchieden ſind. — In einer bald folgenden Abhandlung, welche Mitſcherlich 1821 der Stockholmer Akademie vorlegte**), ſtellte er gleich im Anfange derſelben beſtimmter die Fragen: Haben die Verbindungen verſchiedener Elemente mit derſelben Anzahl Atome eines oder mehrerer anderer Elemente dieſelbe Kryſtallform? iſt die Identität der Kryſtallform nur durch die Anzahl der Atome bedingt? iſt dieſe Form unab-

*) In den Annales de chimie et de physique, T. XIV, p. 172, als Erſte Abhandlung über die Beziehung, welche zwiſchen der Kryſtallform und den chemiſchen Proportionen exiſtirt: über die Identität der Kryſtallform bei mehreren verſchiedenen Subſtanzen, und über die Beziehung dieſer Form zu der Anzahl der elementaren Atome in den Kryſtallen.

**) Sie wurde in demſelben Jahr in den Annales de chimie et de physique, T. XIX, p. 350 veröffentlicht, als zweite Abhandlung über die Beziehung u. ſ. w.: über die arſenſauren und die phosphorſauren Salze.

hängig von der chemischen Natur der Elemente? Der Zufall habe ihn bei seiner ersten Beschäftigung mit diesem Gegenstande nur auf Verbindungen geführt, welche alle diese Fragen bejahend beantworten lassen, aber bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen habe er gefunden, daß Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung nicht nothwendig gleiche Krystallgestalt haben, sondern nur solche, in welchen gewisse Elemente als entsprechende Bestandtheile enthalten sind. In Beziehung auf den Einfluß, den die Elemente auf die Krystallform analog zusammengesetzter Verbindungen ausüben, ordnen sie sich in Gruppen, und als isomorphe Elemente bezeichnete Mitscherlich nun die, welche als analoge Verbindungen von derselben Krystallgestalt bildend der nämlichen Gruppe angehören. Solche sind z. B. Arsen und Phosphor, für deren analoge Verbindungen: die arsensauren und die phosphorsauren Salze er die Versuche und Beobachtungen mittheilte, welche die Uebereinstimmung der Zusammensetzung nach chemischen Proportionen und die der Krystallform außer Zweifel stellten. Jetzt fand er freilich für analog zusammengesetzte Salze die Uebereinstimmung der Gestalt nicht mehr stets so vollkommen, wie er Dies vorher angenommen hatte: bei großer Aehnlichkeit der Formen zeigten sich kleine Verschiedenheiten in den Neigungen der Flächen, die er nun auch für andere Fälle, wo er sie früher geleugnet hat, bestätigte, (für die kohlensauren Spathe, für den Schwerspath und den Cölestin, u. a.), und er beschäftigte sich mit der Frage, auf was das Auftreten solcher kleiner Winkelverschiedenheiten bei analogen Verbindungen isomorpher Elemente — das er immerhin noch als etwas nur ausnahmsweise Vorkommendes betrachtete — beruhen möge; er meinte, die verschiedene chemische Natur der isomorphen Elemente könne manchmal diesen Erfolg bedingen. Aber wichtig war, daß, während er sonst für jedes arsensaure Salz ein entsprechend zusammengesetztes und gleichgestaltetes phosphorsaures gefunden hatte, er das s. q. saure arsensaure und das saure phosphorsaure Natron zwar auch mit ganz analoger Zusammensetzung und demselben Wassergehalte

kryſtalliſirt erhielt, aber in Geſtalten, welche, obgleich demſelben Kryſtallſyſteme zugehörig, doch unter einander weſentlich verſchiedene waren. Bei den Verſuchen, die Urſache dieſer Ungleichheit der Formen aufzufinden, erhielt er das ſaure phosphorſaure Natron wirklich auch manchmal in derſelben Kryſtallgeſtalt, die das arſenſaure Salz ihm ergeben hatte, aber ohne daß dann die Zuſammenſetzung dieſer Kryſtalle des phosphorſauren Salzes von der der vorher beobachteten und weſentlich anders geſtalteten Kryſtalle desſelben Salzes verſchieden geweſen wäre. Als feſtgeſtellt betrachtete Mitſcherlich jetzt, daß eine Verbindung, welche aus den nämlichen Elementen nach denſelben chemiſchen Proportionen zuſammengeſetzt iſt, je nach der Anordnung der Atome zwei weſentlich verſchiedene Kryſtallformen annehmen könne. Und hierin ſah er auch ſofort die Urſache, weßhalb analog conſtituirte und ſelbſt iſomorphe Elemente enthaltende Verbindungen nicht immer dieſelbe Kryſtallgeſtalt zeigen: die kohlenſauren Salze des Baryts und des Strontians eine andere, als die der Magneſia und des Eiſenoxyduls; die Verſchiedenheit der Form müſſe hier auf der relativen Stellung der Atome beruhen, und Das ſei daraus zu beweiſen, daß dieſelbe Verbindung, der kohlenſaure Kalk, zwei weſentlich verſchiedene Kryſtallformen annehmen könne und als Arragonit mit den erſteren, als Kalkſpath mit den letzteren kohlenſauren Salzen gleichgeſtaltet ſei. — Das Geſetz für die Beziehung zwiſchen der chemiſchen Zuſammenſetzung und der Kryſtallform laſſe ſich jetzt folgender Maßen ausſprechen: Dieſelbe Anzahl elementarer, in derſelben Weiſe verbundener Atome bringt dieſelbe Kryſtallform hervor; und dieſelbe Kryſtallform iſt unabhängig von der chemiſchen Natur der Atome, und nur bedingt durch die Anzahl und relative Stellung der Atome.

So war jetzt die Chemie mit einer Erkenntniß bereichert, welche Berzelius gleich 1821 als die wichtigſte Entdeckung bezeichnete, die ſeit der Aufſtellung der Lehre von den chemiſchen Proportionen gemacht worden ſei, und als eine, deren dieſe Lehre zu ihrer Ausbildung nothwendig bedurft habe. Wie von

Vertretern der älteren Ansichten erfolgloser Widerspruch gegen diese Erkenntniß versucht und wie die letztere, die alsbald für die Erklärung der wechselnden Mischung gewisser Mineralien das von Mitscherlich 1819 Gehoffte (vgl. S. 431 f.) bewährte, durch Untersuchung natürlich vorkommender und künstlich dargestellter Verbindungen bestätigt und erweitert wurde, brauche ich hier nicht im Einzelnen zu besprechen, höchstens bezüglich der später als Lehre vom Dimorphismus bezeichneten Erweiterung des Wissens noch hinzuzufügen, daß Mitscherlich selbst bald für einen unzerlegbaren Körper auffand, was bis dahin nur gleich zusammengesetzte Verbindungen hatten vermuthen oder ersehen lassen. Für den Schwefel zeigte er 1823*), daß demselben je nach der Krystallisation unter verschiedenen Umständen wesentlich verschiedene Gestalten zukommen, und als etwas thatsächlich Erwiesenes konnte er jetzt es ansehen: daß ein und derselbe Körper, gleichgültig ob er zusammengesetzt ist oder einfach, zwei verschiedene krystallinische Formen annehmen kann.

Die Untersuchungen von Mitscherlich, über die ich hier zu berichten hatte, waren diejenigen, mit welchen dieser Forscher seine erfolgreiche wissenschaftliche Laufbahn begann. Von gleicher Bedeutung waren sie für die Chemie wie für die Mineralogie, welche letztere außerdem bald (1823) Mitscherlich den Nachweis verdankte, daß Silicate, die mit natürlich vorkommenden ganz übereinstimmen, auch künstlich gebildet werden können. An jene ersten Leistungen schlossen sich dann noch zahlreiche andere Arbeiten an, die gleichfalls die Beziehungen der Krystallform zu der Zusammensetzung zum Gegenstande hatten: die Kenntniß, welche Körper isomorph, welche dimorph sind, und welche Umstände auf die Zusammensetzung (den Krystallwassergestalt z. B.) und die Krystallform einer Verbindung von Einfluß

*) Abhandlungen der physikalischen Klasse der K. Akademie der Wissenschaften in Berlin aus den Jahren 1822 u. 1823, S. 43 (über die Körper, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisiren); auch Annales de chimie et de physique, T. XXIV, p. 264.

sind, vervollständigten. Für viele Substanzen, namentlich künstlich darzustellende, lehrte Mitscherlich die Krystallgestalt kennen; seine genaueren Messungen ließen ihn (1823) den Einfluß entdecken, welchen die Temperatur auf die Größe der Winkel an gewissen Krystallen ausübt. Für viele Verbindungen bestimmte er die Zusammensetzung, und von besonderer Wichtigkeit gerade für die Beziehungen, welche die Zusammensetzung und die Krystallform verknüpfen, waren seine Entdeckung der Selensäure (1827) und die Unterscheidung der beiden Säuren des Mangans (1830). Nach anderen Richtungen förderte er unsere Wissenschaft in hervorragender Weise durch seine Untersuchungen über das specifische Gewicht von Dämpfen (1833) und (von demselben Jahre an) durch Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie. Ich werde an die Resultate einzelner dieser Untersuchungen später noch zu erinnern haben; jetzt haben wir zu betrachten, wie nach der Entdeckung des Isomorphismus die Ansichten über die den Elementen beizulegenden Atomgewichte sich gestalteten.

Mitscherlich selbst schloß sich bei der Darlegung der ersten Früchte seiner Forschungen den Ansichten an, welche Berzelius bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen nach chemischen Proportionen aufgestellt hatte. In seiner 1819 vorgelegten Abhandlung (vgl. S. 409 f.), in welcher er noch nicht auf Grund des von ihm Gefundenen zu Gunsten der atomistischen oder der, der letzteren gegenüber in Deutschland noch vielfach festgehaltenen dynamischen Theorie zu entscheiden wagte, faßte er die Gewichtsmengen, nach welchen sich die Elemente vereinigen, geradezu als Volume der letzteren auf, so wie es einige Jahre vorher Berzelius (vgl. S. 362 ff.) gethan hatte, der jedoch damals die schon vorher anerkannte atomistische Theorie als die Grundlage der Lehre von den chemischen Proportionen stärker hatte hervortreten lassen (vgl. S. 372 f.); auf diese Theorie stützte sich auch Mitscherlich von 1821 an rückhaltlos. Jene

Gewichtsmengen oder Proportionen nahm der Letztere 1819 den Atomgewichtsbestimmungen Berzelius' entsprechend an, für welchen also z. B. die richtige Zusammensetzung des Zinkvitriols sich durch $ZnO^2, 2SO^3 + 14H^2O$ ausdrückte; doch gab Mitscherlich den Wassergehalt dieses Salzes, den Sauerstoffgehalt des Wassers auf den der Base als Einheit beziehend, zu 7 Proportionen an, und ähnliche, gleichsam abkürzende Angaben finden sich da schon bei ihm für andere krystallwasserhaltige Salze. Wichtiger ist, daß Mitscherlich die Fähigkeit zweier Körper, gleichgestaltete ähnliche Verbindungen zu bilden, als Beweis dafür hinstellte, daß die Zusammensetzung jener Körper nach Proportionen dieselbe sei. Wenn Berzelius (vgl. S. 374 ff.) auf Grund der Sauerstoffprogression für die Oxydationsstufen des Eisens das Eisenoxydul als 2, das Eisenoxyd als 3 At. Sauerstoff auf 1 At. Eisen enthaltend betrachtet, und dann wegen des ähnlichen chemischen Verhaltens des Zinkoxyds und des Eisenoxyduls auch in dem ersteren 2 At. Sauerstoff, und in der Thonerde wegen der Sauerstoffverhältnisse ihrer Verbindungen 3 At. Sauerstoff auf 1 At. Metall angenommen hatte, so erhielten diese Ermittelungen, so weit sie gleichartige Constitution gewisser Oxyde betrafen, jetzt eine glänzende Bestätigung dadurch, daß Mitscherlich als aus seinen Untersuchungen hervorgehend angab, alle analogen Verbindungen des Eisenoxyduls und des Zinkoxyds wie auch die des Eisenoxyds und der Thonerde, und diese beiden letzteren Basen selbst, seien gleichgestaltet. Aber auch die für jedes einzelne dieser Oxyde von Berzelius damals angegebene Zusammensetzung nach chemischen Proportionen betrachtete Mitscherlich als durch den Ersteren außer Zweifel gestellt; überhaupt bot die Entdeckung des Isomorphismus zunächst keinen Anlaß, an Berzelius Bestimmungen der Atomgewichte der Elemente Etwas zu ändern, sofern diese Bestimmungen und die ihnen entsprechend anzunehmenden Zusammensetzungsverhältnisse für die Verbindungen mit Allem, was zuerst über isomorphe Verbindungen bekannt wurde, in Einklang standen.

Etwa zehn Jahre später, als der Isomorphismus noch vieler anderer Verbindungen und u. a. auch der der chromsauren und der schwefelsauren Salze erkannt war, würden sich solche Aenderungen als nöthig erwiesen haben, wenn Berzelius noch an den Bestimmungen, wie er sie 1818 gegeben oder so wie vorher gelassen hatte (vgl. S. 376), festgehalten und z. B. noch die Chromsäure als CrO^6 neben der Schwefelsäure als SO^3 betrachtet hätte; aber da hatte Berzelius bereits für viele Elemente die Atomgewichte anders angenommen als früher. Merkwürdig ist es in der That, wie seine Ansichten über die Atomgewichte nicht etwa nur dafür ausreichten, daß sie den zuerst bekannt gewordenen Fällen von Isomorphismus genügten, sondern daß er selbst sie dann in einer Weise modificirte, welche sie nun auch neuen, und zwar erst nachher erkannten Fällen von Isomorphismus genügen ließ. — 1826 veröffentlichte Berzelius die Ergebnisse, zu welchen ihn bei der Bearbeitung einer neuen Auflage seines Lehrbuchs der Chemie eine Revision alles Dessen geführt hatte, was zur Beurtheilung der Atomgewichte der Elemente dienen könne*). Er hob hier hervor, welche Unsicherheit daraus hervorgehe, wenn man für jede Verbindung aus zwei Elementen, für die nur Vereinigung nach Einem Verhältnisse zur Zeit bekannt ist, annehmen wolle, daß in ihr 1 Atom des einen auf 1 At. des anderen Elementes komme, und er erörterte dann, welche Anhaltspunkte für die Ermittelung der atomistischen Zusammensetzung von Verbindungen und der Atomgewichte der Elemente verlässigere Resultate versprechen. Resultate, welche keinem Zweifel unterworfen seien, erhalte man nur da, wo man bestimmen könne, nach welchem Volumverhältniß sich gasförmige Elemente vereinigen; daß gleiche Volume der Elemente im Gaszustand gleich viele Atome in sich enthalten, wurde da noch von ihm ganz allgemein als

*) Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie, Bd. VII, S. 397, Bd. VIII, S. 1 und 177: über die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen.

etwas Zuverlässiges hingestellt, und den Chemikern (und namentlich Thomson), welche daran nicht glaubten (vgl. S. 359 und 381), vorgeworfen, daß sie auch bezüglich dieses einzig sicheren Verfahrens den Samen des Zweifels auszustreuen versucht haben. Für die weitaus größere Zahl von Elementen, welche nicht für sich in dem Gaszustand untersucht werden können, geben die Betrachtung der Sauerstoffmengen in ihren verschiedenen Oxydationsstufen und der Verhältnisse der Sauerstoffgehalte in den Verbindungen derselben, die Beachtung, welche Mengen von ihnen sich isomorph zu vertreten vermögen, und letztlich auch die des Dulong-Petit'schen Gesetzes Anhaltspunkte. Für die Chromsäure fand jetzt Berzelius den Umstand, daß in ihren neutralen Salzen der Sauerstoffgehalt der Base ein Drittheil von dem der Säure ist, so wie in denen der Säuren R + 3O, entschieden dafür sprechend, auch ihr komme diese Constitution und die Formel CrO^3, dem Chromoxyd die Formel Cr^2O^3 zu, dem Chrom ein nur halb so großes Atomgewicht, als er früher dafür angenommen hatte, aber auch denjenigen Metallen, deren Oxyde mit dem Chromoxyd isomorph sind, wie Aluminium oder Eisen, und endlich auch den Metallen, deren Oxyde mit dem Eisenoxydul, jetzt FeO, isomorph sind. So ergebe sich, daß man die stärkeren Basen als aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt anzusehen habe, und danach seien die Atomgewichte der Metalle zu berechnen. Einen überzeugenden Grund dafür, daß die sich jetzt halb so groß, als früher angenommen war, ergebenden Atomgewichte der Metalle die richtigen seien, sah Berzelius nun auch darin, daß dann die Wärmecapacität der Atome des Schwefels und der meisten Metalle sich annähernd gleich groß herausstellt; einige Elemente machten allerdings immer noch Ausnahmen von dem Dulong-Petit'schen Gesetz. Ohne weiter auf Einzelnheiten einzugehen lasse ich nur für die Elemente, deren Atomgewichte ich nach Berzelius' Annahmen im Jahre 1818 S. 376 angegeben habe, und wenige andere die Bestimmungen hier folgen, zu welchen er 1826, wiederum für O = 100 (und eingeklammert für O = 8) kam:

H	6,24	(0,499)	Mo	598,5	(47,9)	Pb	1294,5	(103,6)
C	76,44	(6,11)	Cr	351,8	(28,1)	Sn	735,3	(58,8)
S	201,2	(16,10)	Pt	1215,2	(97,2)	Fe	339,2	(27,1)
N	88,52	(7,08)	Au	1243,0	(99,4)	Zn	403,2	(32,3)
Cl	221,3	(17,70)	Ag	1351,6	(108,1)	Ca	256,0	(20,5)
P	196,2	(15,70)	Hg	1265,8	(101,3)	Na	290,9	(23,3)
As	470,0	(37,60)	Cu	395,7	(31,7)	K	489,9	(39,2)

Berzelius selbst sagte, daß ihn zu der Abänderung seiner Ansichten hauptsächlich die Beachtung Dessen, was den Isomorphismus betreffe, veranlaßt habe, und daß bei den neuen Festsetzungen der Atomgewichte ihm vor allem Anderem die Sauerstoffverbindungen des Chroms (und die, damals aber nicht alle richtig ermittelten des Mangans) dafür bestimmend gewesen seien, wie man sich die atomistische Constitution der Metalloxyde zu denken habe; welchen Werth er auf das Zutreffen des Dulong-Petit'schen Gesetzes legte, haben wir auch so eben gesehen. Aber die ganze Auffassung der Constitution vieler Verbindungen wurde nun eine einfachere: bei der Annahme, daß in den stärkeren Basen gleich viele Atome Metall und Sauerstoff mit einander verbunden seien, stellten sich auch die zahlreichen neutralen Salze der Metalloxyde, in welchen früher von Berzelius auf 1 At. Base 2 At. Säure angenommen worden waren, jetzt als gleich viele Atome Base und Säure enthaltend hin. So, wie er es jetzt that, sei die atomistische Constitution vieler Metalloxyde und ihrer neutralen Salze freilich schon von Anderen betrachtet worden — ich brauche nicht daran zu erinnern, daß Wollaston, Thomson, Prout, L. Gmelin z. B. Dies gethan hatten —, meinte Berzelius 1827*), aber wenn es ein Glück sei, das Richtige zu finden, so sei das eigentlich Werthvolle doch erst der Beweis der Richtigkeit. Etwas von Annäherung an die, von Anderen damals gemachten Annahmen für die Atom- oder Mischungsgewichte der Elemente und gleichartigere Formulirung solcher Verbindungen, für welche Aehnlichkeit der Zusammensetzung oder des Verhaltens anzu-

*) In seinem Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, VII. Jahrgang (für 1826), S. 70.

erkennen war, ohne daß sie Berzelius als analog constituirte betrachtete, wurde dadurch vermittelt, daß Dieser für zwei Atome eines Elementes, namentlich wenn diese nach seinen Annahmen in solchen Verbindungen Einem Atom eines anderen entsprechen, das durchstrichene Zeichen in Anwendung brachte; übersichtlicher stellten sich neben PbO die Formeln PbCl und HO, als $PbCl^2$ und H^2O. Viele Verbindungen erhielten jetzt Formeln, welche ohne diese Abkürzung geschrieben die früher (vgl. S. 370) als unzulässig betrachtete Halbirbarkeit*) stärker hätten hervortreten lassen: HCl, HNC, NH³ statt H^2Cl^2, $H^2N^2C^2$, N^2H^6 u. s. w.; diese Formeln, an der Stelle der halbirten HCl u. s. w., boten den Vortheil, die Quantitäten der durch sie bezeichneten Körper anzugeben, welche den durch die einfachsten Formeln anderer ähnlich wirkender Körper ausgedrückten Mengen derselben der Wirkungsgröße nach entsprechen: die Quantitäten, welche Wollaston, Thomson, L. Gmelin u. A. unter Annahme zweifach so großer Atomgewichte für Wasserstoff, Chlor, Stickstoff im Vergleiche zu dem des Sauerstoffs geradezu durch die Formeln HCl, HNC^2, NH^2 angaben.

Berzelius hielt an seinen Atomgewichtsbestimmungen für die so eben genannten Elemente auf Grund seiner noch unerschütterten Ueberzeugung (vgl. S. 420) fest, daß bei diesen gasförmigen unzerlegbaren Körpern das Verhältniß der Gewichte

*) Bezüglich dieses Punktes war aber jetzt Berzelius ganz anderer Meinung als früher. „Die Vermuthung, daß eine Verbindung von 1 At. eines Elementes mit 1 At. eines anderen in der Natur nicht existire, obgleich sie es nach unseren Rechnungen thut, kann einigen Grund darin bekommen, daß ein solches, aus zwei Sphären zusammengesetztes Atom nur eine lineare Dimension haben würde, während dagegen aus 3, 4, 5, 6 u. s. w. Sphären Körper entstehen, welche, wenn ich so sagen darf, den Keim zu der bestimmten mathematischen Figur enthalten, die an ihren Krystallen in so großer Regelmäßigkeit wahrzunehmen ist". So sprach sich Berzelius 1826 (in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. VII, S. 416) und noch später (z. B. 1835 in der dritten Auflage seines Lehrbuchs der Chemie, Bd. V, S. 93 f.) aus.

gleicher Volume auch das der Atomgewichte ſei, und an dieſe, ſeiner Anſicht nach ſicherſten Beſtimmungen lehnte er andere darauf hin an, daß für analog ſich verhaltende Verbindungen dieſelbe atomiſtiſche Conſtitution zu vermuthen ſei; ſeine Annahme für das Atomgewicht des Phosphors fußte z. B. namentlich auch darauf, daß dem mit Waſſerſtoffſäuren verbindbaren Phosphorwaſſerſtoff dieſelbe atomiſtiſche Conſtitution zukomme, wie dem Ammoniak. — Aber in demſelben Jahre, 1826, wurde das als ſicherſt betrachtete Fundament ſeiner Atomgewichtsbeſtimmungen erſchüttert. Dumas begann in dieſem Jahre ſeine Unterſuchungen über das ſpecifiſche Gewicht von Dämpfen — Unterſuchungen, bei welchen er das von ihm ausgeſonnene und ſeitdem ſo oft benutzte Verfahren in Anwendung brachte.

Die Abhandlung*), in welcher Dumas im Anfange des Jahres 1827 die erſten Reſultate ſeiner Verſuche über dieſen Gegenſtand kennen lehrte, hatte ausdrücklich die Erörterung einiger Punkte der atomiſtiſchen Theorie zum Gegenſtand, und namentlich die Ermittelung der Atomgewichte einiger unzerlegbaren Körper. Die im Allgemeinen bisher bezüglich dieſer Gewichte erlangten Reſultate betrachtete Dumas als unſichere; zuverläſſigere Reſultate erhalte man durch die directe Ermittelung der ſpecifiſchen Gewichte der Elemente für den elaſtiſch-flüſſigen Zuſtand oder durch die indirecte Ableitung jener Gewichte für die Elemente aus denen der Verbindungen derſelben. An Ampère's theoretiſche Betrachtungen erinnerte Dumas (auch Avogadro's erwähnte er einmal): daß man bei der Annahme, in allen elaſtiſchen Flüſſigkeiten ſeien (für dieſelben äußeren Umſtände) die Molecüle gleich weit abſtehend und alſo in gleichen Volumen in gleich großer Anzahl enthalten, auch die Molecüle der unzerlegbaren Gaſe als einer noch weiteren Theilung fähig betrachten müſſe; und er hob hervor, daß ſich zur Zeit noch nicht angeben laſſe, aus wie vielen kleinſten Theilchen die Molecüle der elementaren Gaſe beſtehen. Die ſo lange vernach-

*) Annales de chimie et de physique, T. XXXIII, p. 337: Abhandlung über einige Punkte der atomiſtiſchen Theorie.

lässigt gebliebene Unterscheidung der physikalischen Molecüle und der chemischen Atome trat wieder hervor: uns jetzt allerdings deutlicher als den meisten damaligen Chemikern, welche theilweise dadurch zu einer Mißdeutung veranlaßt sein mochten, daß Dumas in seiner Darlegung die physikalisch kleinsten Theilchen und die chemisch kleinsten Theilchen nicht consequent durch besondere Benennungen unterschied: beide bezeichnete er als Molecüle, die letzteren auch als Elementarmolecüle, die ersteren auch als Atome*). Zunächst stellte Dumas an eine

*) Den von ihm getheilten Ansichten über die Constitution der Gase entspreche es, sagte z. B. Dumas, das Wasser als aus 1 At. Wasserstoff und ½ At. Sauerstoff, die Chlorwasserstoffsäure als aus ½ At. Chlor und ½ At. Wasserstoff bestehend zu betrachten; was Berzelius (in Dessen Jahresbericht, VII. Jahrgang, S. 80) zu der Bemerkung veranlaßte: sonst sei gewöhnlich eine Hypothese, sobald sie zu einer Absurdität führte, als widerlegt angesehen worden. — Auch in dem I. Bande seines Lehrbuchs der angewandten Chemie, 1828, bezeichnete Dumas die Theilchen eines gasförmigen Körpers, auf deren Zahl und Abstand das Volum beruht, als Atome. Ziehe man in Betracht, daß verschiedene Gase sich bezüglich der Einwirkung der Temperatur und des Drucks in ganz gleicher Weise verhalten, so werde man zu der Folgerung veranlaßt, daß in den Gasen allgemein für gleiche äußere Umstände der Abstand der Atome ein gleich großer sei oder daß gleiche Volume verschiedener Gase dieselbe Anzahl Atome einschließen. Das relative Gewicht der s. g. Atome verschiedener elementarer Gase sei in einzelnen Fällen direct (aus der Ermittelung der specifischen Gewichte), in anderen Fällen aus Voraussetzungen bezüglich der Volumzusammensetzung gasförmiger Verbindungen indirect abzuleiten. Aber diese Atome seien, wie die Verdoppelung des Volums bei dem Uebergange von Chlorgas in Chlorwasserstoffgas oder von Sauerstoffgas in Wasserdampf u. s. w. schließen lasse, noch weiter theilbar: sie seien physikalische Theilchen, welche die Wärme bei der Gas- oder Dampfbildung von einander zu trennen vermöge, aber fähig, durch chemische Einwirkung noch weiter zertheilt zu werden. Zu je einem s. g. Atom oder physikalischen Theilchen sei eine ganze und wahrscheinlich sehr kleine Anzahl chemischer Theilchen vereinigt; aber diese Anzahl sei nicht zu bestimmen, und man müsse sich mit der Kenntniß der relativen Gewichte der physikalischen Theilchen oder Atome (unserer Molecüle) begnügen. Zu den in diesem Sinne aufgefaßten Atomen brachte Dumas damals auch Das in Beziehung, was Dulong und Petit über die gleiche Wärmecapacität elementarer Atome für den starren Zustand und Mitscherlich über isomorphe Bestandtheile als atomistisch analog constituirte gefunden hatten.

chemiſche Formel die Anforderung, daß ſie angebe, wie viel von den Beſtandtheilen zu Einem Volum einer Verbindung, dieſe gasförmig genommen, zuſammentrete. Dazu, die Angabe dieſer Zuſammenſetzung der Verbindungen nach Volum in weiterem Umfang als bisher zu ermöglichen, ſollten Dumas' neue Beſtimmungen dienen. Für das Jod fand er das ſpecifiſche Gewicht des Dampfes im Weſentlichen Gay-Luſſac's Vorausſagung (vgl. S. 371) und Berzelius' Annahme des Atomgewichtes dieſes Körpers (damals 61,5 für O = 8) entſprechend, aber für den Queckſilberdampf ein ſpecifiſches Gewicht, welches ſich zu dem des Sauerſtoffgaſes faſt genau wie 50,5 zu 8 verhielt — Berzelius nahm das Atomgewichtsverhältniß dieſer beiden Elemente früher wie 202 zu 8, 1826 wie 101 zu 8 an —; Dumas ſelbſt verſchob die Folgerungen aus dieſer Thatſache bis zu einer umfaſſenderen Unterſuchung der Queckſilberverbindungen. Wie viel Ein Volum einiger anderer Elemente im Gaszuſtande wiege, ſuchte er aus der Dampfdichte ihrer Verbindungen unter der Vorausſetzung des Volumverhältniſſes, nach welchem die Beſtandtheile zu ihnen zuſammengetreten ſeien, abzuleiten; für unſere Betrachtung iſt ein Verweilen bei den Zahlen, zu welchen er kam: wie einzelne derſelben den neueren Atomgewichten Berzelius' entſprachen und andere nicht, unnöthig, denn hier kommt es uns darauf an, was directe Beſtimmungen der ſpecifiſchen Gewichte von Elementen im elaſtiſch-flüſſigen Zuſtande bezüglich der den letzteren beizulegenden Atomgewichte ergaben. — Berzelius meinte ſchon 1827*), das dem Queckſilber nach der Dampfdichte desſelben zukommende Atomgewicht würde doch die Verbindungsverhältniſſe vieler Verbindungen ſehr complicirt ausfallen laſſen; aber bald ergab ſich ihm noch mehr Grund, daran zu zweifeln, daß das Verhältniß der für gas- oder dampfförmige Elemente gefundenen ſpecifiſchen Gewichte das der Atomgewichte mit Sicherheit angebe.

*) In ſeinem Jahresbericht über die Fortſchritte der phyſiſchen Wiſſenſchaften, VII. Jahrgang, S. 82.

Dumas bestimmte 1832*) die Dampfdichte des Phosphors und die des Schwefels und fand die erstere (ich beziehe die Resultate stets auf das specifische Gewicht des Sauerstoffgases = 8) = 31,4, die letztere = 48 nahezu, während Berzelius damals (für O = 8) die Atomgewichte P = 15,7, S = 16,1 und Hg noch = 101,3 setzte, das Queckſilberoxyd als HgO, die Phosphorsäure als P^2O^5, den Phosphorwasserstoff als P^2H^6, die Schwefelsäure als SO^3 betrachtete. Dumas, bei welchem jetzt die Unterscheidung zwischen Molecülen und Atomen wieder etwas zurücktrat, glaubte, daß man für Queckſilber und Phosphor die Atomgewichte den specifischen Gewichten entsprechend zu setzen, die eben genannten Verbindungen als Hg^2O, PO^5, PH^6 zu betrachten habe und die Voraussetzungen, daß die Queckſilberverbindungen mit den Verbindungen anderer Metalle, die Verbindungen des Phosphors mit denen des Stickſtoffs analoge atomistische Constitution haben, fallen lassen müsse; aber dafür, daß man consequenter Weise auch dem Schwefel das der für ihn bestimmten Dampfdichte entsprechende Atomgewicht beizulegen habe, sprach er sich doch nicht aus, sondern er meinte, hier möge etwas Ausnahmsweises vorliegen und bei anderen Temperaturen (die er freilich niedriger, als seine Versuchstemperaturen, nicht höher vermuthete) möge sich die Dampfdichte des Schwefels $^1/_3$ so groß als die von ihm gefundene ergeben. — Berzelius sah aber hierin einen Anhaltspunkt dafür, daß auch für die vorgenannten Elemente: Queckſilber und Phosphor, die vorher von ihm angenommenen Atomgewichte beizubehalten seien. Er machte 1833**) geltend, daß das Zugeständniß einer Ausnahme auch in sich schließe, daß die Möglichkeit mehrerer zugegeben sei, und unter Erinnerung daran, daß die aus den specifischen Gewichten der Elemente im dampfförmigen Zustande zu folgernden Atomgewichte derselben theilweise auch mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz, so wie auch

*) Annales de chimie et de physique, T. XLIX, p. 210 u. T. L, p. 170.

**) In seinem Jahresbericht, XIII. Jahrgang, S. 61.

mit den auf Grund der Vergleichung der Verbindungen vom rein chemiſchen Geſichtspunkt aus abgeleiteten in Widerſpruch ſtehen, ſah er es jetzt als durch Dumas' Reſultate bewieſen an: daß ſich die ſpecifiſchen Gewichte der Elemente für den elaſtiſch-flüſſigen Zuſtand nicht nothwendig wie die Atomgewichte derſelben verhalten, und ganz beſonders gelte Dies für diejenigen Elemente, welche nicht permanent gasförmig ſeien. Es gebe keinen abſolut verläſſigen Anhaltspunkt für die Beſtimmung der Atomgewichte; Alles, was auf die letzteren könne ſchließen laſſen, ſei in Betracht zu ziehen, und das am Sicherſten zum Ziele Führende bleibe die Beachtung der multiplen Verhältniſſe, nach welchen ſich die Elemente zu mehr oder weniger zuſammengeſetzten Verbindungen vereinigen.

So war auch das Hülfsmittel für die Beſtimmung der Atomgewichte der Elemente ein unzuverläſſiges geworden, welches Berzelius wenige Jahre vorher (vgl. S. 420) als das einzige ganz ſichere betrachtet hatte. Auch Mitſcherlich, welcher die Beſtimmungen des ſpecifiſchen Gewichtes von Dämpfen fortſetzte, die von Dumas bezüglich des Queckſilbers, des Phosphors und des Schwefels erhaltenen Reſultate beſtätigte und das ſpecifiſche Gewicht des Bromdampfes (zu 40, wenn das des Sauerſtoffgaſes = 8) und des Arſendampfes (zu 75 ungefähr) ermittelte, ſprach ſich 1833 *) dahin aus, daß bei den einfachen wie bei den zuſammengeſetzten Gaſen die Anzahl der in gleichen Volumen enthaltenen Atome nicht immer gleich groß ſei, wohl aber dieſe Anzahlen ſtets in einfachen Verhältniſſen unter einander ſtehen.

Damit war man im Princip darauf zurückgekommen, wie Thomſon ſchon 1816 (vgl. S. 381) die Beziehungen zwiſchen Atomgewicht und Volumgewicht bei Gaſen aufgefaßt hatte, und

*) Abhandlungen der phyſikaliſchen Klaſſe der K. Akademie der Wiſſenſchaften zu Berlin aus dem Jahre 1833 (Ueber das Verhältniß des ſpecifiſchen Gewichtes der Gasarten zu den chemiſchen Proportionen); auch in Poggendorff's Annalen der Phyſik und Chemie, Bd. XXIX, S. 193.

von diesem Gesichtspunkt aus wäre für Berzelius eigentlich jetzt nichts mehr Dem im Wege stehend gewesen, nun auch für Wasserstoff, Chlor, Stickstoff zuzugeben, daß gleiche Volume dieser Gase eine andere Anzahl Atome enthalten können, als ein eben so großes Volum Sauerstoffgas, und die Atomgewichte dieser Elemente — in Uebereinstimmung mit den denselben von so vielen Chemikern beigelegten Atom-, Aequivalent- oder Verbindungsgewichten — so groß anzunehmen, daß analogen Wasserstoff- und Metallverbindungen oder analogen Chlor- und Sauerstoffverbindungen dasselbe atomistische Zusammensetzungsverhältniß zukomme. Aber Berzelius ging auf eine solche Abänderung der von ihm vorher für jene Elemente abgeleiteten Atomgewichte nicht ein. Was er 1826 (vgl. S. 420) bezüglich der Erkenntniß des atomistischen Zusammensetzungsverhältnisses von Verbindungen aus der Kenntniß der Volumverhältnisse, nach welchen sich die gasförmigen Elemente verbinden, und bezüglich der Ableitung der Atomgewichte der letzteren gesagt hatte, wiederholte er noch 1835*) wörtlich, mit der einzigen Beschränkung, daß er jetzt nur von permanent gasförmigen Elementen sprach, und für nicht permanent gasförmige (für Dämpfe) sah er es als wahrscheinlich an, bei ihnen könne das Verhältniß zwischen Volum und Atomenanzahl Veränderlichkeiten unterworfen sein. Was von älteren und neueren Bestimmungen der specifischen Gewichte permanenter und condensirbarer elementarer Gase (resp. Dämpfe) den früheren Atomgewichtsannahmen entsprach, wurde noch als denselben zu Grunde liegend oder sie bestätigend hingestellt; was ihnen nicht entsprach, als Beispiele für Ausnahmen abgebend. Und merkwürdig ist wiederum, wie die von Berzelius 1826 abgeleiteten und dann festgehaltenen Atomgewichte Thatsachen entsprachen, welche erst später aufgefunden wurden: so dem, nachher als für die Festsetzung des Atomgewichtes des Chlors so wichtig betrachteten Isomorphismus der überchlorsauren und der übermangansauren Salze, welchen Mitscherlich 1830 entdeckte und 1832 specieller darlegte.

*) In dem V. Bande der dritten Auflage seines Lehrbuchs der Chemie.

Allgemeine Annahme für die Angabe der Zuſammenſetzung der chemiſchen Verbindungen fanden aber bei den Chemikern um jene Zeit die Berzelius'ſchen Atomgewichte nicht; ſo wie früher (vgl. S. 382 ff.) gaben Viele anderen Zahlen dafür den Vorzug. Nur bezüglich weniger Repräſentanten unſerer Wiſſenſchaft darf ich hier darauf hinweiſen, wie ihre Anſichten hierüber gegen oder bald nach 1830 weniger oder mehr von den durch Berzelius vertretenen abwichen.

Darauf, daß H. Davy ſeine ſ. g. Proportionen beibehielt, brauche ich nach dem S. 387 Geſagten nicht zurückzukommen.

Dumas hob 1828 in dem I. Bande ſeines Lehrbuchs der angewandten Chemie, da wo er von den Verbindungsgewichten der Körper handelte, den Begriff des Aequivalenzverhältniſſes auch für chemiſche Elemente ſcharf hervor: als Verbindungsgewicht eines Metalles die Menge desſelben genommen, welche ſich mit 100 Gewichtstheilen Sauerſtoff zu dem niedrigſten baſiſchen Oxyde des betreffenden Metalles vereinigt; als Verbindungsgewicht eines ſäurebildenden Elementes die Gewichtsmenge desſelben, die in einer Quantität Säure enthalten iſt, durch welche eine, 100 Gewichtstheile Sauerſtoff einſchließende Menge Baſe neutraliſirt wird. Aber von dieſen Verbindungsgewichten der Elemente wurden die relativen Gewichte der Atome derſelben, in dem bereits S. 424 f. erläuterten Sinn, unterſchieden. Die da von Dumas angenommenen Atomgewichte ſtimmten für weitaus die Mehrzahl der Elemente mit den von Berzelius 1826 adoptirten im Weſentlichen überein, und von den Abweichungen erwähne ich hier nur des für Queckſilber entſprechend der Dampfdichte (vgl. S. 426 f.) und des für Kohlenſtoff angegebenen Atomgewichtes. In Einklang mit Gay-Luſſac's Vorausſetzung (vgl. S. 371) bezüglich der Dampfdichte des Kohlenſtoffs ſetzte Dumas das Atomgewicht dieſes Elementes halb ſo groß (C = 3, für O = 8), als Dies Berzelius und die meiſten anderen Chemiker thaten, und er betrachtete 1 At. Kohlenſäure als 1C + 1O, 1 At. Kohlenoxyd als 2C + 1O, 1 At. ölbildendes Gas als 2C + 2H einſchließend u. ſ. w.

Diese Annahme für das Atomgewicht des Kohlenstoffs lag den Angaben über die atomistische Zusammensetzung von Kohlenstoffverbindungen zu Grunde, welche außer von Dumas selbst auch von mehreren anderen französischen Chemikern um und nach 1830 gemacht wurden *).

Gay-Lussac selbst hielt damals in seinen Vorlesungen über Chemie **) an jener Voraussetzung bezüglich der Dampfdichte des Kohlenstoffs fest, wo es sich ihm um Angabe der Zusammensetzung von Verbindungen dieses Elementes (z. B. des Zuckers) nach Volumen der Bestandtheile handelte; aber die Gewichte, welche er als Atomgewichte bezeichnete, standen keineswegs im Verhältnisse der gefundenen oder vermutheten specifischen Gewichte der Elemente für den Gaszustand. Atomgewichte, Aequivalentgewichte, chemische Proportionen waren ihm gleichbedeutende Ausdrücke; in den basischen Oxyden nahm er im Allgemeinen 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff an, in neutralen Salzen auf 1 At. Base 1 At. Säure, worin 1 At. des säurebildenden Elementes. Die von ihm angegebenen Atomgewichte (er bezog sie auf O = 1) waren, bezogen auf O = 8, H = 1, C = 6,1, Cl = 35,4, S = 16,1, N = 14,1, P = 15,7, Na = 23,3, Ca = 20,5, Al = 9,1, Fe = 27,1, Cu = 31,7, Pb = 103,6, Sn = 58,8 u. s. w.

Gay-Lussac's Atomgewichte wären wohl richtiger als Verbindungsgewichte bezeichnet gewesen, denn in 1 Atomgewicht einer Verbindung dachte er sich auch Bruchtheile eines elementaren Atomes eingehend (in 1 At. Phosphorsäure z. B. 2½ At. Sauerstoff). Auf solche Verbindungsgewichte, die er als Mischungs-

*) Noch 1833 (Annales de chimie et de physique, T. LII, p. 299) sprach sich Dumas dahin aus, daß nicht nur nach seiner Ueberzeugung sondern auch nach dem Urtheile der geschicktesten Chemiker Frankreichs diese Annahme für das Atomgewicht des Kohlenstoffs wahrscheinlicher sei als die von Berzelius gemachte; und selbst noch neun Jahre später gebrauchte er dieses Atomgewicht (C = 3 mit H = 0,5 für O = 8) zur Angabe der Zusammensetzung von Verbindungen.

**) So in den 1828 gehaltenen, 1833 als Cours de chimie veröffentlichten Vorlesungen.

gewichte bezeichnete, hatte auch noch L. Gmelin damals*) wie früher (vgl. S. 388) die Angabe der Zuſammenſetzung der Verbindungen bezogen. Ich habe bereits S. 391 angegeben, welche Geſichtspunkte ihm bei der Wahl der Zahlen für die Miſchungsgewichte der Elemente die leitenden geweſen waren, und ich brauche hier nur noch hinzuzufügen, daß ſeine Zahlen und die von Gay-Luſſac als Atomgewichte angenommenen im Weſentlichen übereinſtimmten. Auch Gmelin hatte ſeine Miſchungsgewichte nicht ſo gewählt, daß ſie alle dem Dulong-Petitſchen Geſetze genügen; auch nicht ſo, daß die Miſchungsgewichte der gasförmig zu erhaltenden Elemente ſtets in demſelben Verhältniſſe ſtehen wie die Gewichte gleicher Volume derſelben; endlich auch nicht ſo, daß iſomorphen Körpern immer analoge Conſtitution zukomme (für Al = 9 und Fe = 27 betrachtete er die Thonerde als Al + O, das Eiſenoxyd als Fe + 1½O).

Andere geſtanden damals dem einen oder dem anderen dieſer Anhaltspunkte für die Feſtſetzung der Verbindungs- oder Atomgewichte der Elemente eine entſcheidendere Bedeutung zu. Aber noch ein Anhaltspunkt hierfür wurde jetzt, 1834, durch die Entdeckung des electrolytiſchen Geſetzes gewonnen.

Nur an Weniges erinnere ich hier, was die Erkenntniß der zerſetzenden Wirkungen der Electricität betrifft und der Entdeckung dieſes Geſetzes vorausging; der wichtigſten Arbeiten, welche die Beziehungen zwiſchen electriſchen und chemiſchen Wirkungen zum Gegenſtande hatten, werde ich ohnehin noch, namentlich da wo ich von der Aufſtellung der electrochemiſchen Theorie ſpreche, zu gedenken haben. — Am Früheſten war für die durch Reibungselectricität hervorgebrachten electriſchen Funken bekannt, daß ſie Zerſetzungen zu bewirken vermögen: ſo die des Ammoniakgaſes nach Prieſtley's 1775, ſo die des Waſſers nach Deiman und Paets van Trooſtwijk's 1789 gemachter Wahrnehmung. Dann wurde die zerſetzende Wirkung des gal-

*) Handbuch der theoretiſchen Chemie, 3. Auflage, Bd. I, S. 31 ff.

vanischen Stromes beobachtet: zuerst in der Zerlegung des Wassers durch Carlisle und Nicholson 1800. Es wurde erkannt, daß bei der letzteren Art der Zersetzung (durch den galvanischen Strom) die Bestandtheile der zerlegten Verbindung räumlich gesondert ausgeschieden werden, und darauf, daß im Gegensatze hierzu bei der ersteren Art der Zersetzung (durch electrische Funken) die Bestandtheile gemengt zur Ausscheidung kommen, bald aufmerksam gemacht, so z. B. 1803 durch Berthollet. Frühere Wahrnehmungen vervollständigend zeigten in demselben Jahre Berzelius und Hisinger, daß bei Entladung einer galvanischen Säule durch eine leitende Flüssigkeit die Bestandtheile der letzteren sich von einander trennen, namentlich aus gelösten Salzen die darin enthaltenen Säuren und Basen frei gemacht werden, und dabei der Sauerstoff und die Säuren sich nach dem positiven Polende, brennbare Körper und Basen sich nach dem negativen Polende hin begeben und hier von einander getrennt sich ausscheiden oder ansammeln. Von 1806 an bestätigten und erweiterten H. Davy's Untersuchungen, was hier gefunden war; sie ließen die Einwirkung der galvanischen Electricität auf Verbindungen als eines der kräftigsten Mittel zur Zersetzung der letzteren und zur gesonderten Ausscheidung der Bestandtheile erkennen, und die glänzendsten Resultate solcher electrochemischer Zerlegung wurden von Davy 1807 durch die Isolirung der in den fixen Alkalien enthaltenen Metalle, 1808 durch die Reduction verschiedener Erden erlangt. Manches wurde nachher noch über die zersetzenden Wirkungen der Electricität gearbeitet, ohne Ergebnisse von eben so großer Wichtigkeit zu bringen, bis Faraday diese Wirkungen genauer quantitativ ermittelte und zu der Entdeckung des electrolytischen Gesetzes kam.

Die Electricitätslehre, welche schon vorher für die Erklärung des Qualitativen der chemischen Erscheinungen in Anwendung gebracht worden war, wurde durch diese Entdeckung mit einer der wichtigsten Lehren der theoretischen Chemie: der auf die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen be-

züglichen, enge verknüpft. Und auch für andere Arbeiten, welche M. Faraday (1791—1867) während ſeiner erfolg- und ruhmreichen wiſſenſchaftlichen Thätigkeit auf dem Gebiete der Chemie ausführte, haben wir Deſſen eingedenk zu ſein, daß ſie nicht etwa nur über die Exiſtenz und das Verhalten gewiſſer Körper Neues lehrten, ſondern Wichtigſtes durch die Bedeutung, welche die für einzelne Subſtanzen erlangten Reſultate für allgemeinſte Lehren unſerer Wiſſenſchaft hatten: ſeine Entdeckung von Verbindungen des Chlors mit Kohlenſtoff (1821) für die Frage, ob der erſtere Körper als ein unzerlegbarer anzuerkennen ſei, und damit für die Lehre von der Zuſammenſetzung der Säuren und der Salze; ſeine Unterſuchung über Kohlenwaſſerſtoffe (1825), aus welcher hervorging, daß ſolche Verbindungen exiſtiren, die bei gleicher procentiſcher Zuſammenſetzung verſchiedene phyſikaliſche Eigenſchaften beſitzen und ungleiches chemiſches Verhalten zeigen, als ein Grundſtein für die Lehre von der Iſomerie und ſpecieller von der Polymerie. Wie wichtig ſind auch für die Chemie einzelne ſeiner ſchönen und zahlreichen phyſikaliſchen Arbeiten geworden: ſo die über die Verdichtung von Gaſen, mit welchen er ſich ſchon frühe (1823) beſchäftigte und auf die er noch ſpäter (1844) zurückkam; und unter ſeinen berühmten Unterſuchungen über die Electricität und den Magnetismus, über welche irgend vollſtändiger zu berichten hier nicht der Ort iſt, namentlich die über die Zerſetzung chemiſcher Verbindungen durch den electriſchen Strom.

Aber auch von denjenigen Theilen der (1831 bis 1855 veröffentlichten) Experimentalunterſuchungen Faraday's über Electricität, in welchen ſeine Forſchungen auf dieſe Zerſetzung gerichtet waren, kann hier nur der etwas eingehender beſprochen werden, welcher die durch dieſelbe Quantität ſtrömender Electricität ausgeſchiedenen Mengen von Beſtandtheilen chemiſcher Verbindungen zum Gegenſtande hatte. In der ſiebenten Reihe jener Unterſuchungen*) wies Faraday 1834 nach, daß die Menge

*) Der K. Geſellſchaft zu London vorgelegt im Januar 1834; Philosophical Transactions f. 1834, p. 77; auch Poggendorff's Annalen der Phyſik und Chemie, Bd. XXXIII, S. 301, 433 u. 481.

einer, der electrochemischen Zersetzung unterliegenden flüssigen Verbindung: des Wassers, lediglich abhängt von der Menge der circulirenden Electricität und nicht von solchen Umständen, wie die Intensität des electrischen Stromes, die Größe der Oberflächen, welche die Polenden der Flüssigkeit darbieten, oder, das (durch Zusatz von mehr oder weniger Säure oder anderer Körper verschieden zu machende) größere oder geringere Leitungsvermögen. Aber er zeigte da auch, daß ebenso für andere Verbindungen die electrochemische Zersetzung eine bestimmte ist für eine bestimmte Menge Electricität, und namentlich, daß aus verschiedenen, solcher Zersetzung fähigen Verbindungen: Wasser, gelösten Wasserstoffsäuren, geschmolzenen Metallchloriden z. B., durch die nämliche Menge Electricität von demselben Elemente gleiche Mengen ausgeschieden werden, von verschiedenen Elementen solche, von Faraday als electrochemische Aequivalente bezeichnete Mengen, welche mit den gewöhnlichen chemischen Aequivalenten zusammenfallen: also, um einige von Faraday selbst für die electrochemischen Aequivalente angegebene Zahlen hierher zu setzen, 1 Gewichtstheil Wasserstoff, 8 Gew.-Th. Sauerstoff, 36 Gew.-Th. Chlor, 125 Gew.-Th. Jod, 104 Gew.-Th. Blei, 58 Gew.-Th. Zinn. Die Zahlen, welche er als gewöhnliche chemische Aequivalente der Elemente aufführte, wurden von ihm als Verbindungsgewichte auch, an Davy's Ausdrucksweise (vgl. S. 385) anknüpfend, Proportionale genannt, aber auch als die relativen Gewichte der Atome angebend betrachtet. Geradezu sprach es Faraday aus, daß die Ermittelung der electrochemischen Aequivalente von großem Nutzen dafür sein werde, in zweifelhaften Fällen entscheiden zu lassen, welche Zahl als das wahre chemische Aequivalent oder Proportional oder Atomgewicht ausdrückend einem Körper beizulegen sei; denn so stark sei seine Ueberzeugung, daß eine und dieselbe Kraft die electrochemische Zersetzung und die gewöhnlichen chemischen Verwandtschaftserscheinungen beherrsche, und so groß sein Vertrauen auf den überall sich geltend machenden Einfluß der Naturgesetze, welche die erstere eine bestimmte sein lassen, daß er nicht anstehe,

zu glauben, auch die letzteren müssen denselben unterworfen sein; und dann könne er auch nicht daran zweifeln, daß (bei Berichtigung der für die electrochemischen Aequivalente gefundenen Zahlen nach den genaueren Resultaten der gewöhnlichen Analyse, und mit Weglassung kleinerer Bruchziffern) für Wasserstoff = 1 die Aequivalentzahl oder das Atomgewicht für Sauerstoff = 8, für Chlor = 36, für Brom = 78,4, für Blei = 103,5, für Zinn = 59 u. s. w. zu setzen sei, obgleich eine sehr hoch stehende Autorität für mehrere dieser Elemente die Atomgewichte doppelt so groß annehme.

Ein neuer Anhaltspunkt, auf die relative Größe der Aequivalent-, Proportional- oder Atomgewichte der Elemente zu schließen, war also jetzt gegeben; ein Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Zahlenverhältnisses, nach welchem diese Gewichte verschiedener Elemente zu einer Verbindung vereinigt seien, auch durch die von Faraday auf Grund seiner umfassenden Untersuchungen ausgesprochene Schlußfolgerung, daß die Fähigkeit einer binären Verbindung, im flüssigen Zustande directer oder primärer electrolytischer Spaltung in die zusammensetzenden Elemente zu unterliegen, im Allgemeinen an das Zusammengesetztsein nach einem bestimmten Zahlenverhältniß: 1 Aeq.-Gew. des einen Elementes auf 1 des anderen, geknüpft sei. Die als electrochemische Aequivalente abgeleiteten und für die der directen Electrolyse fähigen Verbindungen diesem Zahlenverhältniß entsprechenden Gewichte für verschiedene Elemente stimmten zwar, wie Dies Faraday sofort hervorgehoben hatte, mit den gewöhnlichen chemischen Aequivalenten, welche ja auch viele Chemiker als die relativen Atomgewichte ausdrückend betrachteten, aber nicht mit Berzelius' Annahmen für die Atomgewichte und auch nicht mit den Zahlen, welche sich bei Anwendung mehrerer unter den früher versuchten und S. 432 noch einmal in Erinnerung gebrachten Anhaltspunkten ergaben: die electrochemischen Aequivalente von Sauerstoff und Chlor standen z. B.

nicht in dem Verhältnisse der Gewichte gleicher Volume dieser beiden Elemente für den gasförmigen Zustand derselben; das Verhältniß der electrochemischen Aequivalente für Blei und Silber war ein anderes, als das der Gewichtsmengen beider Metalle, für welche als Atomgewichte derselben das Dulong-Petit'sche Gesetz sich als zutreffend erwiese. Darüber, welche Atomgewichte eigentlich den Elementen beizulegen seien, herrschte, bei der Vervielfachung der Anhaltspunkte für die Ableitung derselben, Unsicherheit und Uneinigkeit wie je.

Um die widersprechenden Ergebnisse der verschiedenen Ableitungsweisen in Etwas auszugleichen, versuchte ein ausgezeichneter Forscher gegen 1840 hin, von dem Mittel eine ausgedehntere Anwendung zu machen, welches sich als ein geeignetes dafür erwiesen hatte, die bezüglich der Volumverhältnisse einfacher und zusammengesetzter Gase erlangten Resultate mit der atomistischen Theorie in Einklang zu bringen. Dumas, welcher schon früher (vgl. S. 424 f.) der Unterscheidung physikalischer und kleinerer chemischer Atome zugetreten war, hob in seinen (1837 veröffentlichten) Vorlesungen über die Philosophie der Chemie diese Unterscheidung noch einmal hervor: daß nach dem gleichen physikalischen Verhalten der verschiedenen Gase bei Temperatur- und Druckänderung man für dieselben Umstände die Atome als in ihnen gleich weit unter einander abstehend und in gleichen Volumen verschiedener Gase dieselbe Anzahl physikalischer Atome anzunehmen habe, und daß diese wiederum, auch wenn es sich um unzerlegbare Körper handele, als aus chemischen Atomen zusammengesetzt anzusehen seien: so zwar, daß die Anzahlen der in je 1 physikalischem Atom verschiedener Elemente enthaltenen chemischen Atome nicht immer gleich groß sein müssen, wenn sie auch stets in einfachen Verhältnissen zu einander stehen; und er fügte jetzt noch hinzu, daß auch die Vermuthung zulässig und selbst wahrscheinlich sei, die chemischen Atome seien abermals aus gleichen oder aus unter sich in einfachen Verhältnissen stehenden Anzahlen noch kleinerer Theilchen: wahrer Atome oder Atome letzter Ordnung, zusammengesetzt, und daß die

letzteren es seien, für deren Gewichte die Beziehungen zu der specifischen Wärme gelten. Die Gewichte der chemischen Atome seien es, auf welchen die Vereinigungen der Körper unter Einhaltung des Gesetzes der multiplen Proportionen und auf welchen die Aequivalenzverhältnisse beruhen; die Ermittelung dieser Gewichte für die verschiedenen Körper finde einen wichtigen Anhaltspunkt in der Beachtung des Isomorphismus, sofern die isomorph sich vertretenden Mengen verschiedener Elemente im Verhältnisse der Gewichte der chemischen Atome derselben stehen. Aber schließlich seien auch isomorphe Mengen verschiedener Körper zunächst äquivalente Mengen derselben; Aequivalentgewichte der Körper könne man wirklich erforschen, aber der Begriff der Atomgewichte sei ein unbestimmterer und verdiene nicht das Vertrauen, welches ihm von den Chemikern geschenkt werde; und wenn er, Dumas, es vermöge, so würde er das Wort Atom aus der Chemie verbannen, überzeugt wie er sei, daß es über das erfahrungsgemäß Festzustellende hinausgehe und daß die Chemie nie hierüber hinausgehen solle. — Auch Liebig sprach sich zu jener Zeit in gleichem Sinne bezüglich der Unsicherheit aus, welche Gewichte den Elementen als Atomgewichte beizulegen seien. Die Aequivalente, sagte er in einer 1839 veröffentlichten Abhandlung*), werden sich nie ändern, aber er zweifle sehr, ob man jemals darüber einig werde, durch welche Gewichtsverhältnisse die relativen Atomgewichte auszudrücken seien; das Studium der Chemie werde unendlich erleichtert werden, wenn sich alle Chemiker entschlössen, zu den Aequivalenten zurückzukehren, und man müsse hoffen, daß die Zeit nicht mehr entfernt sei, wo Dies von Allen geschehe.

So weit war man in der Ermittelung der Atomgewichte der Elemente gegen 1840 gekommen.

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXXI, S. 36.

Erweiterung der unorganiſchen Chemie und Umgeſtaltung des chemiſchen Syſtemes in der Zeit von 1810 bis 1840.

Wir haben in dem vorhergehenden Abſchnitte die Ausbildung der atomiſtiſchen Theorie bis gegen 1840 verfolgt und die ungleichen und wechſelnden Anſichten betrachtet, die für die Beſtimmung der Atom- oder Verbindungsgewichte der Elemente in Anwendung gebracht wurden. Welche Gewichte aber auch, und unter welcher Auffaſſung und Benennung derſelben, man den Elementen für die Angabe der Verhältniſſe beilegte, nach denen ſie zu gewiſſen Verbindungen zuſammentreten: man konnte ſeit der Erkenntniß von Geſetzmäßigkeiten, die in der Aufſtellung der atomiſtiſchen Theorie ihren Ausdruck fand, präciſer als vorher die Zuſammenſetzung und die gegenſeitigen Beziehungen der Verbindungen angeben, mit welchen man ſchon länger bekannt war oder die erſt nachher entdeckt wurden, und klarer erſehen laſſen, was bezüglich der Conſtitution einfacherer und complicirterer Verbindungen man ſchon früher für wahr gehalten hatte und was die bei ſpäterer Beſchäftigung mit ihnen erlangten Reſultate ſchließen ließen. Ich ſollte hier eine Vorſtellung darüber zu geben verſuchen, für wie viele Körper ſich jene Ausdrucksweiſe als anwendbar und nützlich erwies, einen Ueberblick mindeſtens über die Vermehrung des Materiales, welche bis gegen 1840 für die Chemie durch experimentale Arbeiten erlangt wurde, und über die Schlußfolgerungen, zu welchen einzelne dieſer Arbeiten veranlaßten. Dafür wäre ziemlich weit zurückzugreifen, da — abgeſehen von den ausführlicheren Be-

richterſtattungen über einzelne umfaſſendere Unterſuchungen und den da auch bezüglich einſchlägiger anderer Forſchungen gemachten Mittheilungen — die S. 301 ff. gegebene gedrängte Ueberſicht über die Ausdehnung des Gebietes der Chemie und die Erwerbung beſſerer Bekanntſchaft mit ſchon länger betretenen Theilen desſelben ſeit der Geltendmachung des Lavoiſier'ſchen Syſtemes uns doch nur bis gegen das Ende des erſten Decenniums unſeres Jahrhunderts geführt hat. Aber dem Verſuche, eine ähnliche Ueberſicht über die ſpätere Erweiterung des chemiſchen Wiſſens durch einzelne bedeutendere Leiſtungen bis gegen 1840 zu geben und ſo die eingehendere Beſprechung gewiſſer allgemeinerer und vorzugsweiſe wichtiger Lehren einigermaßen zu ergänzen, treten die früher bereits hervorgehobenen Schwierigkeiten noch ſtärker und ſtörender entgegen. Die Zahl Derer, die an der Förderung der Chemie thätigen Antheil nehmen, nimmt in der Zeit, welche wir da zu betrachten haben, raſch zu, und mit jedem Jahre wächſt der Zugang von Unterſuchungen, durch welche länger bereits Vorliegendes beſſer und Neues erforſcht wird; ſprach doch L. Gmelin ſchon 1827 geradezu aus, ſo beträchtlich ſei die Maſſe der unabläſſig auf dem Felde der Chemie geernteten Früchte, daß Der, welcher ſie zu ſammeln, zu ſichten und zu ordnen ſich zur Pflicht gemacht habe, den Arbeitern zurufen möchte: Haltet ein, ſonſt werde ich nicht fertig; und wie übertraf auch in der folgenden Zeit faſt in jedem Jahre die Fülle neuer Ergebniſſe die des vorhergehenden. Einen ſehr zweifelhaften Nutzen, jedenfalls aber wenig Ueberblick würde es gewähren, wollte ich eine irgend vollſtändigere Aufzählung der chemiſchen Arbeiten geben, welche in dem zweiten bis vierten Decenium unſeres Jahrhunderts veröffentlicht wurden, und wenn ich mich auf eine Hervorhebung der wichtigeren Leiſtungen und Entdeckungen beſchränken will: wie unſicher iſt es auch jetzt wieder, die Grenze zu finden für die dann zu nennenden Arbeiten; wie mißlich die Beurtheilung, welchen Entdeckungen eine vorzugsweiſe Bedeutung, welchen Unterſuchungen ein größerer Einfluß auf die Ausbildung der Chemie zukam;

wie unmöglich auch für verdienſtvolle Forſchungen die Angabe Deſſen, was ſie brachten, wenn dieſe nur unter Anführung von mehr Einzelnheiten verſtändlich wäre, als hier zuläſſig iſt. Es gilt das Letztere namentlich für viele Arbeiten, welchen man weitergehende und berichtigte Erkenntniß von Solchem verdankt, das früher ſchon entdeckt war, und für die Auffindung genauerer analytiſcher Methoden. Ich muß auch davon abſtehen, hier darüber berichten zu wollen, welche Fortſchritte für andere Wiſſenſchaften und für die Technik durch die der Chemie in jener Zeit vermittelt wurden; und da ſich in ſpäteren Abſchnitten beſſere Gelegenheit bieten wird, die Leiſtungen zu beſprechen, die für die Ausbildung der Anſichten über die organiſchen Verbindungen von eingreifenderer Wichtigkeit waren, und für das Bekanntwerden mit der Hervorbringung ſolcher Verbindungen und mit wichtigeren Claſſen derſelben eine Ueberſicht zu geben, ſo mag hier nur die folgende Erinnerung an eine kleine Zahl von Entdeckungen und Arbeiten aus dem Bereiche der unorganiſchen Chemie eine Stelle finden, welche zu der Zeit ihrer Veröffentlichung ein beſonderes Intereſſe beanſpruchen konnten und bis gegen 1840 für die Bereicherung des letztgenannten Theiles des chemiſchen Wiſſens an ſich oder danach, wie ſie Ausgangspunkte für weitere Unterſuchungen boten, von erheblicherem Einfluſſe geweſen waren.

Zu beſſerer Kenntniß des Verbrennungsproceſſes und namentlich der Natur der Flamme hatten hauptſächlich H. Davy's 1817 veröffentlichte Forſchungen über die letztere beigetragen. — Daß die Verbrennung des Waſſerſtoffs zu Waſſer durch fein zertheiltes Platin eingeleitet werden kann, hatte Döbereiner 1823 gefunden, und noch in demſelben Jahre waren von Dulong und Thénard die Umſtände genauer unterſucht worden, unter denen das Platin dieſe Wirkſamkeit zeigt, und auch, welchen anderen Subſtanzen eine ähnliche zukommt; eine zweite Verbindung des Waſſerſtoffs mit dem Sauerſtoff, das Waſſerſtoff-

hyperoxyd, hatte Thénard 1818 entdeckt. — Das Bor und Verbindungen desſelben hatten 1808 die Unterſuchungen von Gay-Luſſac und Thénard und von H. Davy, 1824 die von Berzelius zuerſt oder beſſer als vorher kennen gelehrt, und die bis dahin ſehr unſichere Zuſammenſetzung der Borſäure war durch den Letzteren genauer beſtimmt worden. — Die Kenntniß der verſchiedenen Säuren des Phosphors war berichtigt und erweitert; H. Davy hatte 1812 die phosphorige Säure reiner, als ſie früher erhalten worden war, darzuſtellen gelehrt, Dulong 1816 die unterphosphorige Säure entdeckt; das Verhältniß der Sauerſtoffgehalte der phosphorigen Säure und der Phosphorſäure, die Zuſammenſetzung von Salzen dieſer beiden Säuren war ſeit 1816 durch Berzelius' und durch Dulong's Unterſuchungen richtiger bekannt. Den erſten, von Berzelius und Engelhart 1826 gemachten Wahrnehmungen bezüglich ungleichen chemiſchen Verhaltens, welches die Phosphorſäure zeigen kann, folgten 1828 weiter gehende Beobachtungen von Clark, welcher die Pyrophosphorſäure von der gewöhnlichen Phosphorſäure unterſchied, und nach den ſich anſchließenden 1829 von Gay-Luſſac und 1830 von Stromeyer veröffentlichten Arbeiten führten Graham's Unterſuchungen 1833 zu der genaueren Unterſcheidung der gewöhnlichen, der Pyro- und der Metaphosphorſäure. Das nicht ſelbſtentzündliche Phosphorwaſſerſtoffgas war nach H. Davy's Darſtellung desſelben 1812 beſſer bekannt; von den zahlreichen über den Phosphorwaſſerſtoff ausgeführten Unterſuchungen erwähne ich nur der von 1826 an durch H. Roſe veröffentlichten, welcher die Analogie der Verbindungen dieſes Körpers mit denen des Ammoniaks erkannte. — Zu den ſchon früher bekannten Säuren des Schwefels: der ſchwefligen Säure und der Schwefelſäure waren die unterſchweflige Säure durch Gay-Luſſac's Unterſuchung 1813, die Unterſchwefelſäure durch Welter's und Gay-Luſſac's Unterſuchung 1819 gekommen; die bisher verkannte Exiſtenz der waſſerfreien Schwefelſäure wurde 1812 durch F. C. Vogel's Verſuche wahrſcheinlich gemacht, 1815 durch Döbereiner nach-

gewieſen. Die Zuſammenſetzung des Schwefelkohlenſtoffs war 1811 durch Vauquelin's, 1812 durch Berzelius und Marcet's Verſuche feſtgeſtellt worden, und Zeiſe hatte 1822 ſeine Unterſuchungen der durch die Einwirkung von Alkalien und Alkohol auf Schwefelkohlenſtoff entſtehenden Derivate des letzteren begonnen. Auf die Exiſtenz von Körpern, welche aus der Vereinigung einfacherer Schwefelverbindungen hervorgehen, machte Berzelius 1821 aufmerkſam, und eine große Anzahl ſolcher ſ. g. Schwefelſalze lehrte er 1825 und 1826 kennen; Arfvedſon erweiterte 1822 die Bekanntſchaft mit Körpern, die als aus einer Schwefel- und einer Sauerſtoffverbindung des nämlichen Metalles beſtehend angeſehen werden können, und unterſchied dieſelben als Oxyſulfurete. — Der 1817 gemachten Entdeckung des Selens fügte Berzelius auch ſofort die Unterſuchung der meiſten Verbindungen dieſes Elementes hinzu; die Analogie des letzteren mit dem Schwefel vervollſtändigte die 1827 durch Mitſcherlich erkannte Exiſtenz der Selenſäure.

Darüber, wie die aus Lavoiſier's Zeit beibehaltene Vorſtellung über die Natur der Salzſäure und der von der letzteren ſich ableitenden Körper (vgl. S. 306) von 1810 an bekämpft und von 1821 an faſt allgemein aufgegeben war, habe ich nachher noch ausführlicher zu berichten. Den verſchiedenen Anſichten über den noch als oxydirte Salzſäure oder ſchon als Chlor bezeichneten Körper entſprachen die verſchiedenen Auffaſſungen, welche man bezüglich der Conſtitution der vielfachen Verbindungen desſelben hatte, die bereits früher dargeſtellt waren oder erſt in ſpäterer Zeit entdeckt wurden: der bereits in großer und ſtets noch zunehmender Anzahl bekannten Verbindungen des Chlors mit Metallen, über deren chemiſche Verhältniſſe in dem Anfange des hier zu betrachtenden Zeitraumes vorzugsweiſe die Unterſuchungen von Gay-Luſſac und Thénard, dann die 1812 von J. Davy veröffentlichten und die von Berzelius bei ſeinen Arbeiten über die beſtimmten Proportionen ausgeführten Neues lehrten; des Phosphorchlorürs, mit welchem Gay-Luſſac und Thénard 1808, des Phosphorchlorids, mit

welchem H. Davy 1810, die Chlorverbindungen des Schwefels, mit welchen H. Davy und Bucholz 1810, des Chlorkohlenoxyds, mit welchem J. Davy 1811, des Chlorſtickſtoffs, mit welchem Dulong 1812 die Chemiker bekannt machte; der verſchiedenen Oxydationsſtufen des Chlors, welche zu der bereits früher unterſuchten und von Gay-Luſſac 1814 iſolirten Chlorſäure 1815 durch H. Davy's und durch Stadion's Entdeckung der Unterchlorſäure und durch des Letzteren Entdeckung der Ueberchlorſäure kamen. Aber der letzte erhebliche Widerſpruch dagegen, daß das Chlor den unzerlegbaren Körpern zuzuzählen ſei, wurde zu der Zeit, 1821, aufgegeben, als Faraday's Entdeckung verſchiedener Verbindungen des Chlors mit Kohlenſtoff bekannt wurde; und die entgegengeſetzte ältere Lehre kam nicht mehr in Betracht, als Balard 1834 die unterchlorige Säure kennen lehrte. Nachdem die chemiſche Einfachheit des Chlors anerkannt war, wurde bei zunehmender Bekanntſchaft mit ſolchen Verbindungen, welche ſich aus zwei Chlormetallen zuſammenſetzen, und analogen (an der Stelle des Chlors ein anderes ſ. g. ſalzbildendes Element enthaltenden) ſalzartigen Subſtanzen 1827 von Bonsdorff und von Boullay d. J. (von dem Erſteren, welchem namentlich man die Kenntniß einer größeren Anzahl von Gliedern dieſer Claſſe von Körpern verdankt, auch noch in den folgenden Jahren) die Anſicht ausgeſprochen und vertreten, daß dieſe Verbindungen als den aus zwei ſauerſtoffhaltigen oder aus zwei ſchwefelhaltigen Beſtandtheilen zuſammengefügten entſprechende: als einfache Salze zu betrachten ſeien. — In ähnlicher Weiſe, wie bezüglich der Conſtitution des Chlors und ſeiner Verbindungen, waren auch bezüglich des Fluors und ſeiner Verbindungen die Vorſtellungen von 1810 an (vgl. S. 211) ſich gegenüberſtehend, und länger als für die Salzſäure erhielt ſich ſogar die Anſicht, daß die Flußſäure eine Sauerſtoffſäure ſei: noch in der Darlegung der von Berzelius 1823 und 1824 ausgeführten wichtigen Unterſuchungen über die Verbindungen dieſer Säure. Den Chlorverbindungen entſprechend wurden die Verbindungen des Jods

aufgefaßt, welche nach der Auffindung des letzteren Körpers durch Courtois 1811 zunächſt H. Davy's und namentlich Gay-Luſſac's 1813 und 1814 veröffentlichte Forſchungen bekannt werden ließen (wie die Kenntniß der einzelnen Jodverbindungen vorſchritt, kann ich hier nicht verfolgen; nur der Entdeckung der Ueberjodſäure durch Magnus und Ammermüller 1833 ſei beſonders erwähnt); und die Kenntniß einer neuen Reihe analoger Verbindungen eröffnete Balard's Entdeckung des Broms 1826, deſſen chemiſche Verhältniſſe dann namentlich Löwig 1829 unterſuchte.

Ich müßte mehr in Einzelnheiten eingehen, als dem Zwecke dieſer Ueberſicht entſpräche, wollte ich darüber berichten, wie die Kenntniß der verſchiedenen Oxydationsſtufen des Stickſtoffs, und namentlich der zwiſchen dem Stickoxyd und der Salpeterſäure ſtehenden, ſich in dieſer Zeit berichtigte und befeſtigte, oder wann und durch wen in der jetzt zu betrachtenden Zeit andere Verbindungen dieſes Elementes entdeckt wurden, welche früher bereits bekannten analog waren oder vereinzelter daſtanden, theilweiſe bis in die neuere Zeit der Gegenſtand von Unterſuchungen über die wahre Zuſammenſetzung derſelben blieben. Auf die Anſichten, welche ſich damals bezüglich der Conſtitution der Ammoniumverbindungen geltend machten, komme ich bald zurück, und die Beſprechung von ſolchen Verbindungen des Stickſtoffs, wie die Cyanverbindungen und Derivate der letzteren, welche damals gewöhnlich noch der unorganiſchen Chemie zugerechnet wurden, verſchiebe ich beſſer bis zu der Berichterſtattung über die Entwickelung der organiſchen Chemie.

Auch was metalliſche Subſtanzen und Verbindungen der letzteren betrifft, vermag ich eine vollſtändigere Aufzählung der zwiſchen 1810 und 1840 etwa gemachten einſchlägigen Entdeckungen hier nicht zu geben. Der Forſchungen, durch welche die fixen Alkalien und die Erden als Oxyde eigenthümlicher Metalle nachgewieſen worden ſind, wurde bereits S. 211 f. und 301 gedacht, und ich habe darauf nachher noch etwas näher einzu-

gehen. Aber daran mag hier erinnert werden, wie mit jenen Forſchungen auch die Entdeckung der Hyperoxyde der Alkalimetalle durch Gay-Luſſac und Thénard 1810 verknüpft war, welcher die des Baryumhyperoxydes durch dieſelben Chemiker ſofort folgte, und wie jene neue Erkenntniß zur Grundlage beſſerer Einſicht bezüglich der Zuſammenſetzung ſolcher Verbindungen wurde, welche man bisher als aus Alkali und einem unzerlegbaren Körper beſtehend betrachtet hatte: ſo zunächſt der Schwefellebern, deren Zuſammenſetzung nach den 1817 vorausgegangenen Arbeiten Vauquelin's und Gay-Luſſac's 1821 durch Berzelius richtiger beſtimmt wurde; ſo auch der bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalien ſich bildenden bleichenden Subſtanzen, in welchen Berzelius bereits 1817 einen Gehalt an Salzen einer aus Chlor und weniger Sauerſtoff, als zur Bildung von Chlorſäure nöthig iſt, ſich zuſammenſetzenden Säure wahrſcheinlich gemacht hatte und für die er nach der Anerkennung des Chlors als eines unzerlegbaren Körpers noch 1828 ſeine (bezüglich der darin enthaltenen Oxydationsſtufe des Chlors ſpäter berichtigte) Auffaſſung gegen die ältere zu vertheidigen hatte. Der Vermehrung der Zahl der Alkalien durch die Entdeckung des Lithions 1817 durch Arfvedſon, des Nachweiſes der Thorerde als einer eigenthümlichen Erde durch Berzelius 1828 und der Unterſcheidung der die Cererde begleitenden Erden durch Moſander von 1839 an geſchah bereits S. 212 f. Erwähnung. Auf ſehr wenige Unterſuchungen, welche den Erden zugerechnete Oxyde bez.-w. die in denſelben enthaltenen Metalle und ihre Verbindungen zum Gegenſtande hatten, kann hier hingewieſen werden: auf ſehr wenige nur unter den zunächſt der reinen Chemie angehörigen, und weniger noch auf ſolche, deren Reſultate um ihrer praktiſchen Bedeutung willen vorzugsweiſes Intereſſe boten (wie z. B. die die künſtliche Darſtellung des Ultramarins betreffenden, welche von C. G. Gmelin vor 1828 entdeckt in dieſem Jahre bekannt gemacht, und damals auch von Guimet gefunden wurde). Was Arbeiten angeht, welche ſich auf die ſpäter in ſo großem Maßſtab be-

werkstelligte Isolirung der Metalle aus Erden beziehen, wäre den schon S. 212 gemachten Angaben zuzufügen, daß die Reduction des Magnesiums (aus der Chlorverbindung durch Kalium) durch Bussy 1829 erfolgreicher ausgeführt wurde als früher; und was wichtige Erweiterungen der Kenntniß, Verbindungen der Erdmetalle zu erhalten, betrifft, mag hier daran erinnert werden, daß Oerstedt die Darstellung des Chloraluminiums aus der Thonerde durch Glühen derselben mit Kohle in Chlorgas 1825 gelang. In entsprechender Weise stellte derselbe Forscher 1825 das Chlorsilicium dar, welches 1823 zuerst von Berzelius durch Erhitzen von Silicium in Chlorgas erhalten worden war; der Letztere untersuchte damals auch das Fluorsilicium, welches J. Davy 1812 besser kennen gelehrt hatte, und die aus der Vereinigung desselben mit anderen Fluorverbindungen hervorgehenden Körper genauer, und er führte, gleichfalls 1823, die Methode des Aufschließens der Silicate mittelst Flußsäure in die analytische Chemie ein. Der Betrachtung der Kieselerde als einer Säure und der Verbindungen derselben mit basischen Substanzen als wahrer Salze von 1811 an wurde schon S. 330 gedacht, und der Stütze, welche dadurch und durch die Anwendung der bezüglich der Zusammensetzung der Salze nachgewiesenen stöchiometrischen Regelmäßigkeiten die Chemie für die Erkenntniß der Mischung einer großen Zahl von Mineralien gewann. Specieller darf ich hier darauf, wie die Kenntniß der Zusammensetzung natürlich vorkommender Silicate jetzt berichtigt und rasch erweitert wurde, nicht eingehen, und auch darauf nicht, wie gleich nach der Entdeckung des Isomorphismus 1819 gerade für solche Silicate die von dem Entdecker ausgesprochene Voraussicht (vgl. S. 413 f.) sich bestätigte, daß für Mineralien, deren Zusammensetzung wechselnd gefunden worden war, doch ein bestimmtes Zusammensetzungsverhältniß sich werde nachweisen lassen.

Die Kenntniß der Titanverbindungen erweiterte von 1821 an vorzugsweise H. Rose, die des Tantals und seiner Verbindungen Berzelius 1824; die der Wolframverbindungen

vor Allen Berzelius von 1814 an und Wöhler 1824. Zu beſſerer Bekanntſchaft mit den chemiſchen Verhältniſſen des Molybdäns trug gleichfalls beſonders Berzelius von 1814 an und namentlich durch ſeine 1825 veröffentlichten Unterſuchungen bei, und auch von 1814 an zu der mit den Verbindungen des Chroms; die flüſſige Verbindung des letzteren Metalles, mit welcher Berzelius und Dumas 1826 bekannt werden ließen, wurde als Chromſuperchlorid betrachtet, obſchon Thomſon bereits 1827 einen Gehalt an Sauerſtoff in ihr behauptete, bis H. Roſe 1833 die richtige Zuſammenſetzung derſelben nachwies. Nach der Entdeckung des Vanadiums durch Seſſtröm 1830 war es wiederum Berzelius, welchem die Chemie umfaſſendere Erforſchung des neuen Körpers und der Verbindungen desſelben ſofort zu verdanken hatte. Für die Verbindungen des Mangans wurde namentlich der Nachweis der Exiſtenz von Säuren desſelben von Wichtigkeit; nachdem Chevillot und Edwards 1817 die Exiſtenz einer eigenthümlichen Säure des Mangans in dem ſchon länger bekannten ſ. g. mineraliſchen Chamäleon wahrſcheinlich gemacht hatten, unterſchied Forchhammer 1820 zwei Säuren dieſes Metalles, und durch Mitſcherlich wurde 1830 die Zuſammenſetzung derſelben ermittelt. An der Unterſuchung von Arſenverbindungen betheiligte ſich wiederum in vorragender Weiſe Berzelius, welcher u. a. die Zuſammenſetzung der Arſenſäure und die Beziehung derſelben zu der der arſenigen Säure 1817 feſtſtellte (für das bereits von Scheele entdeckte Arſenwaſſerſtoffgas, welches 1815 Gehlen bei Verſuchen über dasſelbe den Tod brachte, war, wie hier noch erwähnt werden mag, bereits 1805 durch Stromeyer angegeben, daß es durch ſehr ſtarke Erkaltung tropfbar flüſſig gemacht werden könne). Berzelius' iſt auch vorzugsweiſe zu gedenken, blicken wir auf die beſſere Erforſchung der Antimonverbindungen in jener Zeit und namentlich auf die Unterſcheidung der Oxyde des Antimons, wie er ſie 1812 machte; von ſpäteren, Verbindungen des Antimons betreffenden Entdeckungen mag hier nur an die des Superchlorids durch H. Roſe

1825 erinnert werden, und an die des Antimonwaſſerſtoffgaſes durch L. Thompſon 1837. Berzelius verdanken wir ferner genauere Kenntniß des Tellurs und der Verbindungen desſelben, hauptſächlich durch die 1831 bis 1833 ausgeführten Unterſuchungen, welche auch die Tellurſäure kennen lehrten.

Von Unterſuchungen über die Verbindungen anderer Metalle, als der ſchon genannten, können hier nur wenige hervorgehoben werden. Die Verbindungen des Cadmiums, an deſſen Entdeckung S. 213 erinnert worden iſt, wurden vorzugsweiſe durch Stromeyer 1818 bekannt. J. Davy, welcher die Zuſammenſetzung der Chlorverbindungen des Zinns 1812 beſtimmte, fand das Chlorür und das Chlorid dem Oxydul und dem mittelſt Salpeterſäure bereiteten Oxyd entſprechend; daß in dem letzteren und in dem aus dem wäſſerigen Chlorid mittelſt Alkali auszufällenden Niederſchlage das Metall mit Sauerſtoff wirklich nach demſelben Verhältniſſe vereinigt iſt, wurde dann 1816 durch Gay-Luſſac wahrſcheinlich gemacht und 1817 durch Berzelius feſtgeſtellt, welcher früher das in dieſem Niederſchlage neben Waſſer Enthaltene als eine zwiſchen dem Oxydul und dem Oxyd ſtehende beſondere Oxydationsſtufe des Zinns betrachtet hatte; das wahre Zinnſesquioxyd entdeckte Fuchs 1832. Theoretiſche Vorſtellungen von beträchtlicher Tragweite bereitete es vor, daß für den aus Queckſilberchloridlöſung durch Aetzammoniak gefällten weißen Präcipitat (als nicht ſchmelzbares Präparat wurde dieſer 1838 durch Wöhler von dem ſeitdem ſo genannten ſchmelzbaren weißen Präcipitat unterſchieden, und die Verſchiedenheit der Zuſammenſetzung durch Kane nachgewieſen) Kane 1836 zeigte (was Ullgren beſtätigte), die Zuſammenſetzung desſelben ſei nicht die vorher angenommene, einer Verbindung von 2 At. Queckſilberoxyd mit 1 At. Chlorammonium zukommende, ſondern entſpreche einer Vereinigung von 1 At. Queckſilberchlorid mit 1 At. Amidqueckſilber. Als eine dritte Oxydationsſtufe des Silbers wies Wöhler 1839 zu dem länger bekannten Silberoxyd und dem Silberhyperoxyd, deſſen Exiſtenz 1804 durch Ritter bemerkt worden war, das Silberoxydul nach;

zu den einfacheren Verbindungen des Goldes fügte Berzelius 1811 das Goldoxydul und das Goldchlorür hinzu. Für das Platin wurde die Eigenſchaft, unterhalb der Glühhitze Verbrennungen von Gaſen und Dämpfen einzuleiten, 1817 durch H. Davy wahrgenommen; es folgten 1820 die Beobachtungen E. Davy's über die ſtärkeren Wirkungen des ſ. g. Platinmohrs, 1822 und 1823 (vgl. S. 441) die Beobachtungen Döbereiner's über die Wirkungen des Platinſchwamms. Mit der genaueren Erforſchung der Verbindungen des Platins und der es begleitenden Metalle hatte ſich Berzelius ſchon 1814 beſchäftigt; für die Scheidung und für die beſſere Kenntniß der chemiſchen Verhältniſſe aller dieſer Metalle leiſteten dann vorzugsweiſe Vieles die von ihm 1828 veröffentlichten Unterſuchungen.

Einer ſo unvollſtändigen und ungleichmäßigen Erinnerung an denkwürdige Entdeckungen und Unterſuchungen, welche in der Zeit zwiſchen 1810 und 1840 zu der Ausbildung des Wiſſens über Subſtanzen beitrugen, die der unorganiſchen Chemie angehören oder zugetheilt wurden, will ich eine etwas eingehendere Beſprechung der Forſchungen und Anſichten folgen laſſen, welche ſich auf einige beſonders wichtige Gegenſtände bezogen und Fragen aufwerfen ließen, in deren ungleicher Beantwortung das chemiſche Syſtem eine Umgeſtaltung erfuhr und theilweiſe ſpäter noch die Fortſchritte der Wiſſenſchaft ſich geltend zu machen verſucht haben. Zunächſt will ich etwas ausführlicher, wenn auch nicht auf alle Einzelnheiten eingehend und in Literaturangaben mich auf das Wichtigſte beſchränkend, über Arbeiten und Meinungsverſchiedenheiten berichten, auf welche ſchon in den vorhergehenden Abſchnitten wiederholt Bezug zu nehmen war: über diejenigen, welche die Erkenntniß betreffen, daß die fixen Alkalien und die Erden Oxyde eigenthümlicher Metalle ſind, und welche auch dafür, wie das Ammoniak und die Verbindungen desſelben zu betrachten ſeien, von Bedeutung geweſen ſind; und namentlich über diejenigen, aus welchen ſchließlich die allgemeine

Anerkennung des Chlors als eines unzerlegbaren Körpers und eine Abänderung der von Lavoiſier aufgeſtellten Lehren über die Zuſammenſetzung der Säuren und der Salze hervorging.

Die Unterſuchungen, welche nach der einen und der anderen dieſer beiden Richtungen wichtiges Neues ergaben, begannen ſchon vor der Zeit, deren Betrachtung uns zuletzt beſchäftigte; aber in dieſe Zeit hinein erſtreckte ſich ihre Fortſetzung und fiel die Entſcheidung zwiſchen den entgegenſtehenden Anſichten Derer, welche ältere Vorſtellungen feſtzuhalten ſuchten, und Derer, welche davon abweichende Auffaſſungen für beſſer begründete hielten. Unter den Namen der Chemiker, die an dieſen Unterſuchungen ſich in hervorragender Weiſe betheiligten, glänzt vorzugsweiſe hell der H. Davy's als des Forſchers, welcher mit der Auffindung neuer Thatſachen die Deutung derſelben zu vereinigen wußte, welche, wenn auch zuerſt beſtritten, doch zuletzt allgemeinere Zuſtimmung erhielt. H. Davy (1778—1829) hat zuerſt für das Syſtem der Chemie, welches Lavoiſier aufgeſtellt hatte und in deſſen Ausbau und Vervollſtändigung die Anhänger und Nachfolger Lavoiſier's ihre Aufgabe fanden, eine weſentliche Abänderung zur Geltung gebracht. Durch eine Reihe wichtigſter Leiſtungen erhob er ſich bald nach ſeiner erſten ſelbſtſtändigen Beſchäftigung mit der Chemie (1799) zu ſolcher Höhe, daß er an dem Ende des erſten Decenniums unſeres Jahrhunderts als der eminenteſte Forſcher auf dem Gebiete dieſer Wiſſenſchaft daſtand. Mit vorzüglicher Begabung dafür, neue Hülfsmittel für die experimentale Ermittelung der Zuſammenſetzung der Körper in Anwendung zu bringen, vereinigte er eine damals ſeltene Unabhängigkeit von den bisher anerkannten theoretiſchen Lehren. Selbſt zu ſcharfſinnigen und ſogar gewagten Vermuthungen geneigt und ihnen nachgehend ließ er ſich doch nie durch dieſelben ſo beherrſchen, daß er nicht auch die ruhigſte und nüchternſte Prüfung derſelben für nothwendig gehalten und ſelbſt vorgenommen hätte; und wie auch ſein weitblickender und ideenreicher Geiſt ihn zu allgemeineren Betrachtungen und zu Speculationen in mannigfacheſten Richtungen hin-

drängte: in der Chemie ſetzte er das Zeugniß der Thatſachen über jede theoretiſche Folgerung, und für die Erkenntniß der Zuſammengeſetztheit der Körper ließ er nur Das als maßgebend gelten, was durch Verſuche nachweisbar iſt. Wie nur Wenigen es gegeben iſt, wußte er von ſeiner Bekanntſchaft mit dem Verhalten der Körper Nutzen zu ziehen für die Beantwortung von Fragen, welche auf anderen Gebieten des wiſſenſchaftlichen Arbeitens geſtellt waren, und für praktiſche Anwendungen; nur ſeiner Erfindung der Sicherheitslampe für Bergleute (1815) ſei hier erwähnt. Vielfach iſt bereits in dem Vorhergehenden namentlich S. 211 f. und S. 442 ff. einzelner Entdeckungen und Bereicherungen des chemiſchen Wiſſens gedacht, welche wir ihm verdanken, und ſeine Auffaſſung der chemiſchen Proportionen wurde S. 385 ff. beſprochen. Hier will ich über einige Unterſuchungen Davy's berichten, welche ihren Ausgangspunkt in der Anwendung der Electricität als eines Mittels zur Zerlegung zuſammengeſetzter Körper haben; bis zu der ſpäteren Betrachtung der electrochemiſchen Theorie verſchiebe ich indeſſen die Angaben darüber, welche theoretiſche Vorſtellungen über die Beziehungen der chemiſchen Verwandtſchaft zu der Electricität Davy auf das von ihm experimental Gefundene gründete.

Ich habe S. 432 f. an die erſten Wahrnehmungen darüber erinnert, daß die Electricität zuſammengeſetzte Subſtanzen in ihre Beſtandtheile zu zerlegen vermag. Aber wunderbarere Wirkungen, als nur die Ausſcheidung der Beſtandtheile des Waſſers, ſchien der galvaniſche Strom bei ſeiner Einwirkung auf dieſe Flüſſigkeit hervorbringen zu können: das Auftreten von Säure und von Alkali wurde von 1800 an beobachtet, die zum Vorſchein kommende Säure bald als Salpeterſäure, bald als Salzſäure, das Alkali bald als flüchtiges, bald als fixes (Natron) beſtimmt, und faſt ſchien es, als ob unter dem Einfluſſe der Electricität aus reinem Waſſer oder den Beſtandtheilen desſelben dieſe verſchiedenartigſten Körper entſtehen könnten. Es war H. Davy,

welcher 1806*) zeigte, daß dieſe Körper nicht von dem Waſſer, ſondern von dem Gehalte desſelben an dem Stickſtoff der abſorbirten Luft oder von Beſtandtheilen der Gefäße herſtammen, wenn dieſe etwas an Waſſer Abzugebendes enthalten. Aber ſeine Verſuche ließen auch noch auffallender, als früher bekannt geworden, erſehen, mit welcher Kraft der galvaniſche Strom ſelbſt auf ſchwer zerlegbare Subſtanzen zerlegend einwirkt und die durch ihn aus Verbindungen ausgeſchiedenen Beſtandtheile geſondert auftreten läßt. Bereits gegen das Ende des Jahres 1806 ſprach Davy die Erwartung aus, daß die Benutzung des von ihm unterſuchten Zerſetzungsmittels wohl zu der Entdeckung der wahren Elemente der Körper führen möge, wenn man die letzteren in angemeſſenem Zuſtande (hinreichend concentrirter Löſung, meinte er namentlich) anwende und die Intenſität der Electricität genügend ſteigere. Und dieſer Vorausſicht entſprachen die Reſultate der Arbeiten, welche er nun ſofort 1807 über die Zerſetzung der fixen Alkalien unternahm und 1808 über die der Erden ausdehnte.

Für die Erden läßt ſich bis in die Zeit der letzten Anhänger der Phlogiſtontheorie die Vermuthung zurückverfolgen, daß ſie den Metallkalken analoge Körper ſeien: Metalloxyde mithin, als für die ſ. g. Metallkalke nachgewieſen war, daß ſie Verbindungen aus Metall und Sauerſtoff ſind. Auch von Lavoiſier war 1789 darauf hin, daß in allen Metallſalzen die Baſe ſowohl als die Säure ſauerſtoffhaltig ſeien, die Vermuthung geäußert worden, Solches möge auch wohl für die Salze der Erden der Fall ſein und die letzteren ſeien wahrſcheinlich Oxyde ſehr ſchwer reducirbarer Metalle. Aber in Betreff der fixen Alkalien ſprach ſich Lavoiſier nicht in demſelben Sinne aus, wenn er gleich auch dieſe als höchſt wahrſcheinlich zuſammengeſetzt betrachtete; ich habe S. 210 angegeben, was er bezüglich der Beſtandtheile dieſer Subſtanzen vermuthete. Um 1790 waren auch von einigen Chemikern Angaben darüber ge-

*) Im November dieſes Jahres; Philosophical Transactions f. 1807, p. 1.

macht worden, daß die Reduction verschiedener Erden zu Metallen gelungen sei, aber die in dieser Beziehung vermeintlich erzielten Resultate waren bald nachher als auf Täuschungen beruhend nachgewiesen worden; und als ebenso unrichtig hatten sich Behauptungen erwiesen, welche an dem Ende des vorigen Jahrhunderts von Mehreren bezüglich der Zusammensetzung der Erden und der fixen Alkalien aufgestellt worden waren. Die einen wie die anderen waren noch in den ersten Jahren unseres Jahrhunderts unzerlegbare Körper, bis H. Davy die Electricität als das Agens erkannte, durch dessen Anwendung er die Bestandtheile derselben, zunächst die der fixen Alkalien, von einander scheiden konnte. — Nach fruchtlosen Versuchen, die letzteren in concentrirter wässeriger Lösung zu zersetzen, ergaben sich ihm Anzeichen einer Zerlegung des Aetzkali's und der Ausscheidung einer leicht verbrennlichen Substanz aus demselben, als er diesen Körper geschmolzen der Einwirkung des galvanischen Stroms unterwarf; und dann (im October 1807) gelang ihm die Isolirung des Kaliums und des Natriums, indem er den galvanischen Strom auf schwach befeuchtetes Aetzkali oder Aetznatron, so daß dieser es zum Schmelzen erhitzte und nun zerlegte, einwirken ließ. In dieser Weise erhielt Davy am negativen Polende der Batterie kleine Metallkügelchen ausgeschieden, die er zu isoliren vermochte, und an welchen er die Eigenschaften und das Verhalten der Alkalimetalle zuerst untersuchte. Von Anfang an*) betrachtete er diese metallischen Substanzen als die einfacheren, die Alkalien als die Verbindungen derselben mit Sauerstoff; daß viele Erscheinungen, welche jene neuen Substanzen zeigen, sich auch durch die Annahme erklären lassen, sie seien zusammengesetztere: Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff, zog er gleichfalls in Erwägung, aber die erstere Ansicht über die Beziehungen der Alkalien zu den aus ihnen zu

*) In der im November 1807 an die K. Gesellschaft zu London gemachten ersten Mittheilung über die Zersetzung der fixen Alkalien: Philosophical Transactions f. 1808, p. 1.

erhaltenden Metallen hielt er für die richtigere. Die andere Anſicht fand bald nach dem Bekanntwerden der Verſuchsreſultate, zu welchen Davy gekommen, an Gay-Luſſac und Thénard Vertreter*): den Forſchern, welchen (März 1808) es gelungen war, die Alkalimetalle ohne die Anwendung der galvaniſchen Batterie (durch Zerſetzung der ätzenden Alkalien mittelſt Eiſen) und in größeren Mengen, als ſie das von Davy eingeſchlagene Verfahren zu gewinnen erlaubte, darzuſtellen**). Als zweifelhaft, welche dieſer Anſichten die wahre ſei, konnte es namentlich danach erſcheinen, daß in dem der Glühhitze ausgeſetzt geweſenen Aetzkali, welches bisher und zuerſt auch von Davy als waſſerfrei betrachtet worden war, durch Darcet und Berthollet im Anfange des Jahres 1808 ein erheblicher Gehalt an Waſſer gefunden worden war, welcher den zur Bildung der metalliſchen Subſtanz nöthigen Waſſerſtoff liefern könnte; und zu der Unſicherheit, ob die Alkalimetalle desoxydirte oder hydrogenirte Alkalien ſeien, trug weſentlich noch bei, was man bezüglich der Bildung einer metalliſchen Subſtanz aus dem Ammoniak fand und daß man dieſe Subſtanz als zu dem Ammoniak in derſelben Beziehung ſtehend anſah, wie die Metalle aus den fixen Alkalien zu den letzteren.

Die Analogie des flüchtigen Alkali's mit den fixen war ſeit lange erkannt; daß das waſſerfreie: das gasförmige Ammoniak, als deſſen Beſtandtheile Berthollet 1785 Stickſtoff und Waſſerſtoff gefunden hatte, ſo ſich mit Säuren zu Salzen vereinige, wie es die waſſerfreien Alkalien thun, war etwas bis zu der Zeit der Entdeckungen, welche uns jetzt beſchäftigen, nie Beſtrittenes. Nachdem Davy die Metalliſirung der fixen Alkalien bewirkt und einen Sauerſtoffgehalt in dieſen angenommen hatte, mußte es wahrſcheinlich ſein, daß auch ein dem Ammoniak entſprechendes Metall darzuſtellen und in dem Ammoniakgas ein

*) Annales de chimie, T. LXVI, p. 205; Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 296, 310.

**) Annales de chimie, T. LXV, p. 325; T. LXVI, p. 205.

Sauerſtoffgehalt nachzuweiſen ſein möge. Auf Verſuche geſtützt, welche bald als unrichtig nachgewieſen wurden, gab Davy in der That ſchon gegen das Ende des Jahres 1807 an, daß auch das Ammoniakgas Sauerſtoff enthalte. Beſſeren Erfolg, als die Beſtrebungen, Dies nachzuweiſen, hatten die, das Ammoniak zu metalliſiren. Seebeck erhielt im Anfange des Jahres 1808 aus einem Ammoniakſalz, unabhängig von ihm Berzelius und Pontin aus wäſſerigem Ammoniak durch die Einwirkung des galvaniſchen Stromes unter Anwendung von Queckſilber als negativem Polende das Ammoniumamalgam, und H. Davy fügte der Beſtätigung der Bildung der letzteren Subſtanz nach dieſen Verfahren die Darſtellung derſelben ohne Mithülfe der Electricität, mittelſt Kaliumamalgams, und eingehendere Unterſuchung*) hinzu. Berzelius und Davy waren der Anſicht, daß die Bildung des ſich mit dem Queckſilber hier vereinigenden Körpers auf dem Weggehen von Sauerſtoff aus dem Ammoniak beruhe; Gay-Luſſac und Thénard erkannten dagegen 1809**), daß ſie unter Zutreten von Waſſerſtoff zu dem Ammoniak ſtatthat. Es iſt leicht zu begreifen, daß die Meinungsverſchiedenheiten darüber, in welcher Beziehung die Alkalien zu den aus ihnen zu erhaltenden Metallen ſtehen, fortdauerten, ſo lange man überzeugt davon war, daß die Beziehungen für die fixen Alkalien dieſelben ſeien wie für das flüchtige Alkali, und die richtige Erkenntniß nach Einer Seite hin zu einem Trugſchluſſe nach der anderen hin veranlaßte. Ohne daß ich hier die einzelnen Arbeiten und namentlich die die Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniakgas betreffenden***) beſprechen könnte, durch welche die Vertreter der verſchiedenen Meinungen dieſe

*) Philosophical Transactions f. 1808, p. 353.

**) Annales de chimie, T. LXXIII, p. 197; Recherches physico-chimiques, T. I, p. 52.

***) Gay-Luſſac und Thénard: Annales de chimie, T. LXXII, p. 265; T. LXXV, p. 290. Davy: Philosophical Transactions f. 1809, p. 41, 450; f. 1810, p. 16; Annales de chimie, T. LXXV, p. 256, 264, 274.

aufrecht zu erhalten ſuchten, hebe ich nur hervor, daß zu der Entwirrung des Knotens weſentlich Gay-Luſſac und Thénard beitrugen, welche an ihrer Anſicht über das Ammonium als eine Waſſerſtoffverbindung des Ammoniaks feſthaltend 1810 bei der Unterſuchung, nach welchen Verhältniſſen das Kalium und das Natrium ſich mit Sauerſtoff zu vereinigen vermögen, neue Gründe dafür fanden, daß jene Körper als unzerlegbare und die entſprechenden Alkalien als Oxyde derſelben zu betrachten ſind *). Von 1811 an, in welchem Jahre **) die genannten Forſcher nochmals die bezüglich der Natur des Kaliums und des Natriums ſich entgegenſtehenden Anſichten mit einander verglichen und nun ausdrücklich der von Davy aufgeſtellten den Vorzug gaben, wurden dieſe Alkalimetalle ohne weitere Widerrede der Liſte der chemiſchen Elemente zugetheilt.

Nach der Metalliſirung der Alkalien war man auch mit der der Erden bald bekannt geworden. Daß die letzteren Baſen wohl gleichfalls ſauerſtoffhaltige Verbindungen ſeien, ſprach Davy ſchon bei der erſten Mittheilung ſeiner Verſuche über die Reduction der fixen Alkalien 1807 aus, und die von ihm 1808, namentlich nachdem er mit den in demſelben Jahre von Berzelius und Pontin angeſtellten Verſuchen bekannt geworden war, ausgeführten Reductionen verſchiedener Erden durch Einwirkung des galvaniſchen Stromes auf Verbindungen derſelben unter Anwendung von Queckſilber als negativem Polende führten zu beſtimmterer Kenntniß der entſprechenden Erdmetalle, welche Davy aus den zunächſt erhaltenen Amalgamen iſolirte ***). Die chemiſche Natur dieſer Metalle war weniger der Gegenſtand von Meinungsverſchiedenheiten als die der Alkalimetalle, und die Unterſuchung ihres Verhaltens ſchon deßhalb, weil ſie damals nur in ſehr geringen Mengen erhalten werden konnten, eine viel beſchränktere; mit der allgemeinen

*) Annales de chimie, T. LXXV, p. 90.

**) Gay-Luſſac's und Thénard's Recherches physico-chimiques, T. II, p. 215.

***) Philosophical Transactions f. 1808, p. 333.

Anerkennung der Alkalimetalle als unzerlegbarer Körper mußte aber auch der letzte Zweifel daran, daß die Erdmetalle gleichfalls solche seien, schwinden.

Lavoisier's Ansicht (vgl. S. 453), daß der Sauerstoff derjenige Körper sei, welcher in den Metallsalzen als gemeinsamer Bestandtheil der Base und der Säure diese vereinigt sein lasse, und daß man wohl Grund habe, zu glauben, daß alle mit großer Verwandtschaft zu Säuren begabten Substanzen sauerstoffhaltig seien, — diese Ansicht schien sich um 1809 in merkwürdiger Weise zu bestätigen: zu der Zeit, wo es noch unbestritten war, daß die Säuren im Allgemeinen sauerstoffhaltig seien, und wo zu dem von Lavoisier erbrachten Nachweise, daß in den Salzen der schon früher bekannten Metalle diese mit Sauerstoff vereinigt die mit der Säure verbundene Base bilden, noch die von den meisten Chemikern bereits anerkannte Entdeckung gekommen war, daß eine ganz entsprechende Zusammensetzung auch den Alkali- und den Erdsalzen und speciell den in denselben enthaltenen Basen zukomme. Für das Ammoniak fehlte allerdings genügender Nachweis dafür, daß auch in seine Zusammensetzung Sauerstoff eingehe; aber die Analogie dieser Base mit den fixen Alkalien ließ doch mehrere Chemiker an dem bereits S. 455 f. besprochenen Glauben festhalten, Sauerstoff müsse auch ein Bestandtheil des Ammoniaks sein; ich habe S. 318 und 320 f. daran erinnert, wie Berzelius' früheste Beschäftigung mit der Ermittelung der chemischen Proportionen die Feststellung des vermeintlichen Sauerstoffgehaltes in dem Ammoniak zum Gegenstande hatte. Der Sauerstoff, welcher sich nicht direct in dem flüchtigen Alkali nachweisen ließ, konnte in dem einen oder dem anderen der Körper, welche die Zerlegung des Ammoniaks ergab, verborgen sein; ob der Stickstoff und selbst ob der Wasserstoff nicht sauerstoffhaltig sei, ob beide Körper nicht sogar verschiedene Oxydationsstufen desselben unbekannten Elementes sein mögen, wurde damals von ausgezeichneten Forschern ernstlich in Betracht gezogen. H. Davy sprach 1809 hiervon als von etwas immerhin Möglichem, und

länger als Davy blieb Berzelius, welcher 1810 gleichfalls für den Waſſerſtoff und den Stickſtoff einen Sauerſtoffgehalt für wahrſcheinlich hielt, bei ſolchen Vermuthungen. Die Gründe, welche Berzelius 1811 dafür anführen zu können glaubte, daß man beide Körper als Oxyde desſelben, als Ammonium bezeichneten Metalles zu betrachten habe, und die weitgehenden Folgerungen aus dieſer Hypotheſe ſind hier nicht zu beſprechen; anzuführen iſt aber, daß Berzelius auch nach 1814, zu welcher Zeit er ſelbſt die chemiſche Einfachheit des Waſſerſtoffs als bewieſen anſah, daran feſthielt, daß der Stickſtoff Sauerſtoff enthalte*). Namentlich die Erwägung, daß für gewiſſe baſiſche Salze der Salpeterſäure ſich zwiſchen den Sauerſtoffgehalten der Baſe und der Säure bei Anerkennung des Stickſtoffs als eines einfachen Körpers nicht ſolche einfache Verhältniſſe herausſtellen, wie ſie Berzelius damals als allgemein ſtatthabende betrachtete, ließ ihn einen größeren Gehalt an Sauerſtoff in der Salpeterſäure, als der neben dem Stickſtoff nachgewieſene war, d. h. einen Sauerſtoffgehalt des Stickſtoffs ſelbſt als mit ziemlicher Sicherheit angezeigt anſehen; und geradezu glaubte er behaupten zu können, daß die Zuſammengeſetztheit des Stickſtoffs mehr, als etwa nur eine Hypotheſe: daß ſie, wenn man die Lehre von den beſtimmten Proportionen anerkenne, eine beinahe bewieſene Wahrheit ſei. Die Anwendung der bezüglich der Verbindungsverhältniſſe der Körper erkannten Regelmäßigkeiten auf Stickſtoffverbindungen ſchien Berzelius jetzt zu ergeben, daß in 1 Vol. Ammoniakgas ¼ Vol. Sauerſtoffgas enthalten ſein müſſe, d. h. in einer gewiſſen Menge Ammoniak eben ſo viel Sauerſtoff wie in einer äquivalenten Menge Kali. Bei dieſer Anſicht über die Zuſammengeſetztheit des Stickſtoffs aus einem unbekannten Elemente, dem Nitricum, und Sauerſtoff beharrte Berzelius dann noch während mehrerer Jahre, obgleich er mit ihr nun faſt allein ſtand; wie er ihr bei ſeinen Unterſuchungen über die beſtimmten Proportionen 1814 und 1818

*) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XLVI, S. 148 ff.

Ausdruck gab, habe ich S. 367 f. und S. 376 angeführt und am letzteren Orte auch, wie er ihr die damals ſchon allgemeiner angenommene und jetzt noch gültige zur Seite ſtellte, zu welcher doch auch er ſich von 1820 an als der vorzuziehenden bekannte.

In einer ganz anderen Richtung, als durch die Annahme eines Sauerſtoffgehaltes in dem Ammoniak, war indeſſen ſchon einige Jahre vor der Zeit, zu welcher Berzelius dieſe Annahme fallen ließ, verſucht worden, die Analogie zwiſchen den durch die fixen Alkalien einerſeits und durch das Ammoniak andererſeits gebildeten Verbindungen aufrecht zu erhalten; und im Anſchluß an das Vorhergehende mögen hier einige Angaben darüber ſtehen, wie die ſpäter herrſchende Betrachtungsweiſe in die Chemie eingeführt wurde und in ihr feſten Fuß gewann. Ampère beſprach 1816*), daß die Schwierigkeiten, welche ſich einer Auffaſſung der einen und der anderen Verbindungen als analoger entgegenſtellen, verſchwinden, wenn man annehme, daß die in dem Ammoniumamalgam enthaltene, aus 4 Vol. Waſſerſtoffgas auf 1 Vol. Stickſtoffgas beſtehende Subſtanz, obgleich zuſammengeſetzt, ſich doch bezüglich der Bildung von Verbindungen den unzerlegbaren Alkalimetallen entſprechend verhalte, und wenn man Dem gemäß die Vereinigung von 1 Vol. Ammoniakgas mit ½ Vol. Waſſerdampf wie ein Oxyd jener Subſtanz, die Verbindung von 1 Vol. Ammoniakgas mit ½ Vol. Schwefelwaſſerſtoff oder 1 Vol. Chlorwaſſerſtoff als das Sulfür oder das Chlorür jenes zuſammengeſetzten Metalles betrachte. Die ſpäter dieſer Anſchauungsweiſe geſchenkte Beachtung wurde ihr zunächſt nach der Aufſtellung derſelben noch nicht zu Theil. Keine Bezugnahme auf ſie findet ſich in Mitſcherlich's Unterſuchungen über den Iſomorphismus, welche 1820 (vgl. S. 414) bekannt wurden; hier begegnet man noch der Anſicht, in dem Ammoniak reſp. in dem Stickſtoff ſtecke ein Sauerſtoffgehalt; und was Mitſcherlich über den Waſſergehalt der mit Kaliſalzen iſomorphen Ammoniakſalze zu finden glaubte, widerſprach

*) Annales de chimie et de physique, T. II, p. 16.

geradezu Dem, was aus Ampère's Betrachtungsweiſe zu folgern geweſen wäre: dem Kali ſei eine äquivalente Menge Ammoniak mit ſo viel Waſſer, daß der Sauerſtoffgehalt des letzteren dem des Kali's gleichkommt, als Oxyd vergleichbar. Mitſcherlich hingegen ſchloß damals aus ſeinen Analyſen der mit Kaliverbindungen iſomorphen Ammoniakverbindungen, einer gewiſſen Quantität Kali in den erſteren entſpreche in den letzteren eine äquivalente Menge Ammoniak und ſo viel Waſſer, daß der Gehalt an Sauerſtoff in dem letzteren das Doppelte von dem Sauerſtoffgehalte des Kali's betrage. Noch 1830*) hielt Mitſcherlich Dies für erwieſen; aber 1833**) berichtigte er ſelbſt den Irrthum, und damit war die, nun vorzugsweiſe von Berzelius conſequent durchgeführte Anwendung der neueren Ammoniumtheorie ermöglicht, welcher letztere Chemiker ſich ſchon vorher dafür ausgeſprochen hatte, daß man den Salmiak als Chlorammonium aufzufaſſen habe. — Neben der Betrachtung des Ammoniaks als einer einfachſten (nähere Beſtandtheile nicht enthaltenden) Verbindung erhielt ſich dann auch die des Ammoniums als eines eben ſolchen in die Zuſammenſetzung der ſ. g. Ammoniakſalze eingehenden Beſtandtheiles überwiegend, auch als Kane 1838***) ſich dahin ausſprach, man habe das Ammoniak und das Ammonium anzuſehen als beſtehend aus Waſſerſtoff und Amid (der Atomgruppe, deren jetzt noch für ſie beibehaltene Bezeichnung zuerſt in dem einer organiſchen Verbindung, dem Oxamid, gegebenen Namen vorkam, dann in den für ähnliche Subſtanzen gewählten Benennungen ſich wiederfand, und für dieſe Atomgruppe als einen durch beſondere Bezeichnung zu unterſcheidenden näheren Beſtandtheil einer grö-

*) Poggendorff's Annalen der Phyſik und Chemie, Bd. XVIII, S. 168.

**) Berzelius' Jahresbericht über die Fortſchritte der phyſiſchen Wiſſenſchaften, XIII. Jahrgang. S. 133.

***) Annalen der Pharmacie, Bd. XXVI, S. 201; Poggendorff's Annalen der Phyſik und Chemie, Bd. XLIV, S. 462; ausführlicher (1839) in Annales de chimie et de physique, T. LXXII, p. 337.

ßeren Anzahl von Verbindungen von Berzelius 1832 gebraucht wurde).

Derselbe Forscher, welchem um 1809 die Lavoisier'sche Lehre von der Zusammensetzung der Salze: daß diese neben sauerstoffhaltiger Säure als dem einen Bestandtheil sauerstoffhaltige Base als den anderen enthalten, solche Bestätigung und Ausdehnung zu verdanken schien, — derselbe Forscher suchte bald nachher, und wiederum mit Erfolg, geltend zu machen, daß jene Lehre und die von Lavoisier bezüglich der Zusammensetzung der Säuren aufgestellte mindestens für eine gewisse Anzahl von Salzen und Säuren nicht mehr anzuerkennen seien. Dem Nachweise, daß bis dahin als unzerlegbar geltende Körper: die fixen Alkalien, zusammengesetzt und welche ihre Bestandtheile seien, ließ H. Davy die Beweisführung folgen, daß eine Substanz, welche man bis dahin als zusammengesetzt angesehen hatte und bezüglich deren Einen Bestandtheiles wenigstens man keinen Zweifel hegte: daß das Chlor als ein unzerlegbarer Körper zu betrachten sei.

Ich habe S. 79 der Entdeckung Scheele's gedacht, wie die seit lange bekannte Salzsäure in die von ihm als dephlogistisirte Salzsäure, später als Chlor bezeichnete Substanz überzuführen sei; S. 176 ff. der Aufstellung der Lehre Lavoisier's, daß Sauerstoff in die Zusammensetzung aller Säuren eingehe, und S. 306 f. der Beibehaltung dieser Ansicht auch für die Salzsäure, und der damit nun verknüpften, daß das Chlor eine höhere Oxydationsstufe des Radicals der Salzsäure als die letztere: daß es oxydirte Salzsäure sei, während des ersten Decenniums unseres Jahrhunderts. Ich habe am letzteren Orte angegeben, daß zu diesen vermeintlichen Oxydationsstufen eines für sich nicht darstellbaren Elementes durch Berthollet's Arbeiten eine noch höhere: die überoxydirte Salzsäure (Chlorsäure) gekommen war, und auch, daß die 1800 durch W. Henry beobachtete Ausscheidung von Wasserstoff aus dem Salzsäuregas bei dem Durchschlagen electrischer Funken als darauf beruhend

gedeutet wurde, in dieſem letzteren Gaſe ſei noch eine gewiſſe Menge Waſſer chemiſch gebunden enthalten. Als eine chemiſche Verbindung der für ſich nicht waſſerfrei darſtellbaren Salzſäure mit Waſſer galt jetzt das Salzſäuregas, und dazu, dieſe Vorſtellung in allgemeinere Aufnahme kommen zu laſſen, trug namentlich Berthollet bei, welcher 1803 als einen Beweis für den Waſſergehalt des Salzſäuregaſes betrachtete, daß Zuführung von Waſſer zu einem ſchon länger erhitzten Gemiſche von Schwefelſäure und Kochſalz reichlichere Entwickelung dieſes Gaſes veranlaſſe. Damals war der vermeintliche Waſſergehalt des Salzſäuregaſes noch nicht beſtimmt; 1806 aber beſchrieb Berthollet Verſuche, bei welchen die Gewichte von (für waſſerfrei gehaltenem) Aetzkali oder Baryt und der zur Neutraliſation nöthigen Salzſäure mit dem des entſtehenden ſalzſauren Salzes verglichen wurden, und er meinte damals, das Salzſäuregas müſſe mehr als die Hälfte ſeines Gewichtes an chemiſch gebundenem Waſſer enthalten. Der Sauerſtoffgehalt der waſſerfreien Salzſäure war nur darauf hin angenommen, daß Sauerſtoff ein Beſtandtheil aller oder doch aller ſtärkeren Säuren ſei; daß aber die ſ. g. oxydirte Salzſäure eine weitere Menge Sauerſtoff enthalte, ſchien immerhin noch nach Berthollet's älteren (1785 und 1786 ausgeführten) Unterſuchungen dadurch bewieſen, daß ſie Metalle zu Oxyden umwandele, welche in die Zuſammenſetzung der entſtehenden ſalzſauren Salze eingehen, und außerdem dadurch, daß die oxydirte Salzſäure in wäſſeriger Löſung bei Einwirkung des Lichtes ſich zu Sauerſtoff und Salzſäure ſpalte.

So war die um 1808 bezüglich der Salzſäure und der von ihr ſich ableitenden Subſtanzen herrſchende Lehre. Auch H. Davy glaubte an ſie. 1807 bei ſeiner erſten Mittheilung über die Reduction der Alkalien meinte er*), der Annahme eines Sauerſtoffgehaltes in der Salzſäure wie in anderen noch unzerlegten Säuren neue Stützen geben und die Abſcheidung des Radicals der Salzſäure durch die electrochemiſche Zerſetzung von Verbind-

*) Philosophical Transactions f. 1808, p. 43.

ungen derselben in Aussicht stellen zu können. Als er 1808*) bei der Einwirkung von Kalium auf möglichst getrocknetes Salzsäuregas Wasserstoff frei werden und das damals noch als salzsaures Kali bezeichnete Salz sich bilden sah, zweifelte er nicht daran, daß die Salzsäure eine Sauerstoffsäure, als wasserfreie Säure in dem so eben genannten Salze mit Kali vereinigt, im Salzsäuregas mit einer gewissen Menge Wasser verbunden sei, dessen Sauerstoffgehalt dafür hinreiche, mit dem Kalium die zur Neutralisation der vorhandenen wasserfreien Säure nöthige Menge Kali zu bilden; und zu anderen Resultaten kam er auch nicht bei der in demselben Jahre**) vorgenommenen Wiederholung und Ausdehnung seiner Versuche, wo er vergebens bemüht war, die Salzsäure aus Verbindungen, in welchen sie enthalten sein sollte, wasserfrei zu gewinnen, und wo ihm eine Zersetzung solcher Verbindungen nur dann gelang, wenn Wasser zugegen war. In dem Frühjahre 1809 — in einer Abhandlung, welche außer anderen Versuchen zur Zerlegung einiger Körper auch solche über Kohle kennen lehrte und namentlich, daß Kohle, wenn erst wasserstofffrei, bei stärkstem Glühen derselben in oxydirt-salzsaurem Gas auf dieses nicht einwirkt — formulirte er bei der Mittheilung neuer Untersuchungen über die Salzsäure***) die von ihm erhaltenen Resultate etwas anders: die bisher über die Beziehung zwischen der Salzsäure und der oxydirten Salzsäure gehegten Vorstellungen seien nicht die richtigen; ergeben habe sich vielmehr, daß das Salzsäuregas aus einer für sich noch nicht dargestellten Substanz und Wasser, die oxydirte Salzsäure aus derselben, aber wasserfreien Substanz und Sauerstoff bestehe, und daß alle Oxydationen in dem Salzsäuregas nur durch den Sauerstoff des in demselben enthaltenen Wassers, alle in der oxydirten Salzsäure nur durch den in ihr mit der unbekannten Substanz vereinigten Sauerstoff

*) Philosophical Transactions f. 1808, p. 343.

**) Philosophical Transactions f. 1809, p. 91.

***) Philosophical Transactions f. 1809, p. 468.

bewirkt werden, in beiden Fällen unter Vereinigung dieſer Subſtanz mit dem entſtehenden oxydirten Körper. Von allen zu der Claſſe der Säuren gehörigen Subſtanzen ſcheine die in dem Salzſäuregas enthaltene die mit der größten Verbindungskraft ausgeſtattete zu ſein; auch erneute Verſuche, dieſe Subſtanz zu iſoliren oder zu zerſetzen, waren erfolglos. Darüber, ob und wie dieſe Subſtanz zuſammengeſetzt ſein möge, und namentlich von einem Sauerſtoffgehalte derſelben ſprach jetzt Davy nicht mehr, und auch nicht in einer gegen das Ende des Jahres 1809 gemachten Mittheilung*), in welcher er aber noch an der Anſicht feſthielt, daß Waſſer ein Beſtandtheil des Salzſäuregaſes ſei.

In dieſer letzten Mittheilung konnte ſich Davy bereits darauf beziehen, daß die Zuſammengeſetztheit des Salzſäuregaſes aus einer unbekannten Subſtanz und Waſſer auch durch die Forſchungen von Gay-Luſſac und Thénard beſtätigt worden ſei. Bei der, im Januar 1809 gemachten Mittheilung ihrer Unterſuchungen über die Flußſäure**) hatten dieſe Chemiker auch angegeben, das Salzſäuregas enthalte wirklich chemiſch gebundenes Waſſer, wie Dies Henry und Berthollet zuerſt gezeigt hätten, und dieſes Waſſer, deſſen Menge den vierten Theil von dem Gewichte des Salzſäuregaſes betrage, laſſe ſich durch Ueberleiten des letzteren über erhitztes Bleioxyd zur Ausſcheidung bringen. Bei vollſtändiger Zerſetzung des in dem Salzſäuregas enthaltenen Waſſers durch ein Metall entſtehe gerade ſo viel Oxyd, daß dieſes mit der vorhandenen Säure ein ſalzſaures Salz bilde. Gay-Luſſac und Thénard, welche dieſes Verhalten des Salzſäuregaſes ſchwer erklärbar fanden, warfen die Frage auf, ob es nicht möglich ſei, daß in dieſem Gas Sauerſtoff und Waſſerſtoff enthalten ſeien, ohne darin bereits zu Waſſer vereinigt zu ſein, aber ſie ließen dieſe Frage unbeantwortet. Noch conſtatirten ſie, wie auch Davy

*) Philosophical Transactions f. 1810, p. 67.

**) Annales de chimie, T. LXIX, p. 207; Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 320.

es gethan hatte, daß aus ſalzſauren Salzen die Säure bei Abweſenheit von Waſſer durch Säuren nicht ausgetrieben werden kann. — Schon in dem Februar 1809 konnten Gay-Luſſac und Thénard weiter gehende Unterſuchungen über die Natur und die Eigenſchaften der Salzſäure und der oxydirten Salzſäure mittheilen*). Die Menge des Waſſers, welches in dem Salzſäuregas enthalten ſei, beſtimmten ſie jetzt noch genauer und nach verſchiedenen Verfahren. Sie fanden, daß das Gas der oxydirten Salzſäure ſich mit einem gleichen Volume Waſſerſtoffgas zu Salzſäuregas ohne Waſſerausſcheidung vereinigt, und ſie entdeckten die Einleitung dieſer Vereinigung durch das Licht und durch einen erhitzten Körper. Fruchtlos waren ihre Verſuche, aus der waſſerfreien oxydirten Salzſäure durch Entziehung von Sauerſtoff waſſerfreie Salzſäure zu erhalten; ſelbſt ſtärkſt glühende Kohle war, wenn frei von Waſſerſtoff, ohne Einwirkung auf die oxydirte Salzſäure. Da wurde es ihnen wahrſcheinlich, daß an dem Freiwerden von Salzſäure und Sauerſtoff aus der oxydirten Salzſäure in wäſſeriger Löſung derſelben unter Einfluß des Lichtes das Waſſer einen weſentlichen Antheil habe, und dieſe vermeintliche Zerſetzung der oxydirten Salzſäure gelang ihnen jetzt auch durch ſtarkes Erhitzen derſelben bei Gegenwart von Waſſer. Bei Mitwirkung von Waſſer zeigten ſich auch ſolche Zerſetzungen ſalzſaurer Salze unter Freimachen der Säure aus den letzteren als ausführbar, welche bei Abweſenheit von Waſſer reſultatlos geblieben waren. Eine von der bisher gehegten ganz verſchiedene Vorſtellung müſſe man ſich von der Conſtitution des oxydirt-ſalzſauren Gaſes machen, meinten jetzt Gay-Luſſac und Thénard; bisher habe man dieſen Körper als einen der leichteſt zerſetzbaren betrachtet, aber im Gegentheil ergebe ſich, daß er der Einwirkung der kräftigſten Agentien widerſtehe und daß ſich aus ihm die Salzſäure als Gas nur mittelſt Waſſer oder Waſſerſtoff erhalten laſſe, welche Säure im freien Zuſtande nur in Verbindung mit

*) Mémoires — — de la Société d'Arcueil, T. II, p. 339.

Waſſer exiſtiren könne. Danach, daß das oxydirt-ſalzſaure Gas ſelbſt durch Kohle nicht zerſetzt werde, wie nach den anderen jetzt mitgetheilten Thatſachen könne man vermuthen — ſo ſchloſſen Gay-Luſſac und Thénard ihre Abhandlung —, daß dieſes Gas ein einfacher Körper ſei; ſein Verhalten erkläre ſich ziemlich gut nach dieſer Hypotheſe, aber dieſe wollten ſie doch nicht zu vertheidigen ſuchen, weil es ihnen ſcheine, daß es ſich noch beſſer erklären laſſe, wenn man die oxydirte Salzſäure als einen zuſammengeſetzten Körper betrachte.

Mit dieſer Abhandlung, in welcher ſo viele Reſultate mitgetheilt waren, die mit den von ihm ſelbſt erhaltenen übereinſtimmten, und eine neue Idee bezüglich der Natur der ſ. g. oxydirten Salzſäure ausgeſprochen, wenn gleich noch nicht als die richtigere betrachtet war, — mit dieſer Abhandlung war H. Davy bekannt, als er im Juli 1810 der K. Geſellſchaft zu London ſeine „Unterſuchungen über die oxydirte Salzſäure, deren Natur und Verbindungen, und über die Elemente der Salzſäure“ *) vorlegte. Er gab hier zunächſt eine Ueberſicht der verſchiedenen Anſichten über die Salzſäure und die oxydirte Salzſäure. Von der (keineswegs ganz zutreffenden) Annahme ausgehend, daß für den Entdecker der letzteren Subſtanz, Scheele, Phlogiſton dasſelbe bedeutet habe, was nachher als Waſſerſtoff bezeichnet wurde, ſtellte er als Scheele's Anſicht hin, daß die von Dieſem dephlogiſtiſirte Salzſäure genannte Subſtanz ſich von der gewöhnlichen Salzſäure durch Entziehung von Waſſerſtoff aus der letzteren ableite und daß die gewöhnliche Salzſäure eine Verbindung der dephlogiſtiſirten mit Waſſerſtoff ſei; Berthollet's Arbeiten hätten dann an die Stelle dieſer Anſicht die ſeitdem herrſchende geſetzt, nach welcher die früher als dephlogiſtiſirte Salzſäure benannte Subſtanz vielmehr aus gewöhnlicher Salzſäure und Sauerſtoff zuſammengeſetzt wäre; und nach Erinnerung an die Arbeiten, durch welche Waſſer als Beſtandtheil des Salzſäuregaſes und die Nothwendigkeit dieſes Waſſer-

*) Philosophical Transactions f. 1810, p. 231.

gehaltes für das Bestehen der Salzsäure im freien Zustand angezeigt worden sei, namentlich auch an seine eigenen und an die von Gay-Lussac und Thénard, gab er als die von den Letzteren gezogene allgemeine Schlußfolgerung an, daß das Salzsäuregas etwa ein Viertheil seines Gewichtes an Wasser enthalte und daß die oxydirte Salzsäure durch keine anderen Körper als durch Wasserstoff oder solche, welche mit ihr ternäre Verbindungen bilden können, zersetzbar sei. Als derartige, neben dem Radical der Salzsäure noch Sauerstoff und ein drittes Element enthaltende Verbindungen waren nämlich die durch Einwirkung unzerlegbarer Körper wie Metalle, Phosphor u. a. auf oxydirte Salzsäure resultirenden betrachtet worden. Daß die oxydirte Salzsäure nicht durch weißglühende Kohle zersetzt werde, habe ihn an dem Sauerstoffgehalte der ersteren zweifeln lassen und ihn zu genauerer Untersuchung, ob dieser Sauerstoffgehalt nachweisbar sei, veranlaßt. Davy beschrieb nun Versuche, aus solchen vermeintlich ternären Verbindungen, wie sie so eben besprochen wurden, — aus den nachher als Zinnchlorid, Phosphorsuperchlorid u. a. bezeichneten — eine unzweifelhaft sauerstoffhaltige Substanz durch Einwirkung sauerstofffreier Agentien abzuscheiden; alle diese Versuche waren erfolglos, ebenso wie die in gleicher Absicht mit oxydirter Salzsäure angestellten. Davy bestätigte, daß oxydirte Salzsäure sich mit Wasserstoff ohne Ausscheidung von Wasser zu Salzsäuregas vereinigt; aber gerade in Anwendung dieses Resultates auf die Versuche, welche Gay-Lussac und Thénard zum Nachweise dafür mitgetheilt hatten, daß in den Fällen, wo aus oxydirter Salzsäure anscheinend Sauerstoff frei gemacht wird und Salzsäure zum Vorscheine kommt, Wasser anwesend ist, zog Davy die Schlußfolgerung als eine kaum zu vermeidende, daß der in diesen Fällen freiwerdende Sauerstoff von der Zersetzung des Wassers herstamme und daß also auch die Vorstellung, in Salzsäuregas sei Wasser enthalten, eine ganz hypothetische und nur auf die unbewiesene Annahme, Sauerstoff sei ein Bestandtheil der s. g. oxydirten Salzsäure, gegründete sei. Auch das Auf-

treten von Waſſer bei der Einwirkung von Salzſäuregas auf Oxyde laſſe ſich als auf einer Bildung desſelben aus dem Waſſerſtoff des erſteren und dem Sauerſtoff der letzteren beruhend erklären, wie auch von Gay-Luſſac und Thénard in der Aeußerung, daß man die oxydirte Salzſäure als einen einfachen Körper betrachten könne, anerkannt ſei. Für die Bildung von Salzſäuregas aus ſ. g. oxydirter Salzſäure und Waſſerſtoff, für das Freiwerden von Waſſerſtoff aus Salzſäuregas bei der Einwirkung von Metallen auf das letztere unter Bildung eben ſolcher Verbindungen, wie ſie durch Verbrennung der Metalle in ſ. g. oxydirt-ſalzſaurem Gas entſtehen, ſei die Scheele'ſche Anſicht über die Natur der ſ. g. oxydirten Salzſäure und der Salzſäure als ein Ausdruck des Thatſächlichen zu betrachten, während die von den franzöſiſchen Chemikern angenommene Anſicht, welche bis zu näherer Prüfung ſo ſchön und befriedigend zu ſein ſcheine, bei dem dermaligen Stande des Wiſſens auf hypothetiſcher Grundlage beruhe; auch nach der erſteren Anſicht laſſe ſich das Verhalten jener Metallverbindungen zu Waſſer, und daß unter Zerſetzung des letzteren Salzſäure und Metalloxyde entſtehen, leicht erklären. Ein Sauerſtoffgehalt des ſ. g. oxydirt-ſalzſauren Gaſes ſei nicht nothwendig wegen des Vermögens des letzteren, Verbrennungen zu bewirken, anzunehmen, denn auch ſonſt noch ſeien Fälle bekannt, in welchen ſich Körper unter Erglühen vereinigen, ohne daß dabei Sauerſtoff in Verbindung eingeht, und auch nicht wegen der Analogie, welche die aus oxydirter Salzſäure und Metallen ſich bildenden Verbindungen mit ſauerſtoffhaltigen Salzen zeigen; daß bei der Einwirkung von Metallen auf Salzſäuregas ſo viel Waſſerſtoff frei wird, als einer Zerſetzung etwa vorhandenen Waſſers entſpräche, beweiſe auch nicht, daß Waſſer wirklich in jenem Gas enthalten ſei. Andererſeits ſei ein Sauerſtoffgehalt des ſ. g. oxydirt-ſalzſauren Gaſes in keiner Art direct nachzuweiſen, auch nicht in Verbindungen desſelben mit Metallen, mit Schwefel und Phosphor; vergeblich verſuchte Davy nochmals unter Anwendung der ſtärkſten galvaniſchen Apparate, durch Zerſetzung

einer oder der anderen solchen Verbindung ein Anzeichen eines Sauerstoffgehaltes in ihr zu erhalten. Nach der Besprechung, daß die s. g. überoxydirt-salzsauren Salze als ternäre Verbindungen von Metall, Sauerstoff und oxydirter Salzsäure aufzufassen seien, ging Davy nun specieller darauf ein, was bezüglich der Natur der letzteren und ihrer Verbindungen zu folgern sei. Er hob hervor, daß die s. g. oxydirte Salzsäure ihrem Verhalten nach kaum zu den Säuren zu rechnen sei, daß sie sich eher dem Sauerstoff an die Seite stelle und daß sie sich als ein eigenthümliches säurebildendes Element betrachten lasse, welches sich mit Wasserstoff zu einer Säure, und ebenso mit Phosphor, Metallen u. a. zu Verbindungen, welche Sauerstoffverbindungen vergleichbar seien, vereinigen könne: als ein Element, welches sich so wie Sauerstoff in hohem Grade electronegativ verhalte. Das war die Ansicht, zu welcher als der wahrscheinlichsten Davy jetzt kam; es erschien mir als angemessen, etwas ausführlicher ersehen zu lassen, wie er diese Ansicht aufstellte und zu begründen suchte, aber ich brauche nicht weiter auf die Erörterung einzugehen, welche er an sie in der jetzt besprochenen Abhandlung bezüglich einzelner Verbindungen und Processe anknüpfte. — Zu ausführlicherer Besprechung veranlaßt mich auch nicht die von Davy der K. Gesellschaft zu London im November 1810 mitgetheilte Arbeit über einige Verbindungen der oxydirten Salzsäure und des Sauerstoffs *), in welcher die Producte der Vereinigung des einen und des anderen dieser Körper mit den Metallen der Alkalien und der Erden untersucht und verglichen, alle Resultate als einfach nach der vorher dargelegten Ansicht zu deutend befunden und nochmals die für sie sprechenden Gründe zusammengestellt wurden. An dem Schlusse dieser Mittheilung sprach sich Davy darüber aus, daß dem bisher als oxydirte Salzsäure bezeichneten Körper — von welchem es nicht nachgewiesen sei, daß er Sauerstoff enthalte, und der keine Salzsäure enthalten könne — eine geeignetere Benennung beizulegen

*) Philosophical Transactions f. 1811, p. 1.

ſei, und er ſchlug dafür das Wort Chlorine vor; doch behielt er ſelbſt noch die ältere Nomenclatur in der im Februar 1811 vorgelegten Abhandlung über eine (die von ihm als Euchlorine bezeichnete) Verbindung des oxydirt-ſalzſauren Gaſes mit Sauerſtoff*) bei.

Davy's in jener Zeit bereits ſo hoch ſtehende Autorität ließ die von ihm für das Chlor, die Salzſäure und die anderen von dem erſteren ſich ableitenden Verbindungen als die richtigere betrachtete Anſicht von vielen Chemikern alsbald angenommen werden. Aber auch der Widerſpruch mehrerer, und darunter ausgezeichnetſter Chemiker fehlte nicht. In verſchiedener Weiſe ſuchte dieſer Widerſpruch und das Beharren bei der früher allgemein angenommenen Vorſtellung bezüglich der Natur jener Körper ſich Geltung zu verſchaffen: entweder durch Beibringung ſolcher Beweiſe für den Sauerſtoffgehalt des Chlors, wie ſie Davy vermißt hatte, wie er und wie Gay-Luſſac und Thénard ſie aufzufinden vergeblich bemüht geweſen waren; oder bei dem Zugeſtändniſſe, daß alles Thatſächliche ſich auch nach der neuen Anſicht deuten laſſe, durch Beweisführung, daß die ältere Anſicht eine genügende und eine dem in der Chemie ſonſt Erkannten beſſer entſprechende ſei.

Ich kann mich ſehr kurz faſſen bezüglich der Verſuche, durch welche Einzelne den experimentalen Nachweis dafür geben zu können glaubten, daß die von Davy vertheidigte Theorie unrichtig ſei; kaum bedarf es der Erwähnung, daß allen in dieſem Sinne gemachten Angaben ein Irrthum zu Grunde lag. Es erregte noch Aufſehen, als 1811 Murray behauptete, bei der Detonation von Chlorgas mit Kohlenoxyd und Waſſerſtoffgas bilde ſich Kohlenſäure, bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelwaſſerſtoff eine Säure des Schwefels u. ſ. w., und bei der Widerlegung dieſer und ähnlicher Täuſchungen durch H. Davy und ſeinen Bruder J. Davy kam für die Wiſſenſchaft noch einiges Erhebliche (ſo die Entdeckung des Chlorkohlenoxyds)

*) Philosophical Transactions f. 1811, p. 155.

heraus; aber das Hinausziehen der hierdurch veranlaßten Discuſſionen, von welchem Einfluſſe dieſelben auch für die Entſcheidung faſt aller engliſchen Chemiker zu Gunſten der neuen Lehre waren, iſt hier nicht zu verfolgen und auf andere derartige Angaben iſt hier gar nicht einzugehen. Ernſtlicher ſchienen zuerſt der Annahme dieſer Lehre die Bedenken entgegenzuſtehen, welche in der anderen Richtung von hervorragenden Repräſentanten der Chemie ausgeſprochen wurden.

Die von ihnen ſchon vorher erwähnte Möglichkeit, alle die Salzſäure und die ſ. g. oxydirte Salzſäure betreffenden Thatſachen unter Annahme, daß der letztere Körper ein chemiſch einfacher ſei, zu erklären, hoben Gay-Luſſac und Thénard wiederum hervor, als ſie 1811*) ihre bis dahin fortgeſetzten Unterſuchungen zuſammenſtellten: namentlich ihre Verſuche darüber, ob Waſſer für das Beſtehen der Salzſäure im freien Zuſtande nothwendig ſei, wie viel Waſſer das Salzſäuregas dann enthalte, und über das Verhalten des oxydirt-ſalzſauren Gaſes gegen verſchiedene Subſtanzen. Die Deutung ihrer Verſuche gaben ſie zunächſt noch unter Beibehaltung ihrer früheren Anſicht; aber daran erinnernd, daß ſie ſchon 1809 die Vermuthung als eine zuläſſige ausgeſprochen hätten, das ſ. g. oxydirt-ſalzſaure Gas möge ein einfacher Körper ſein, und daß die Anwendung dieſer Vermuthung für eine andere Deutung damit allen Chemikern geboten geweſen ſei, gaben ſie dieſe letztere, von Davy bereits dargelegte, nun auch ſelbſt und ausführlich. Die Vergleichung der Erklärungen der Thatſachen, welche ſie als die nach Davy's Urtheil wichtigſten von jedem der beiden Standpunkte aus am Eingehendſten betrachteten, laſſe erſehen, daß dieſe Thatſachen wie alle ſonſt bekannten ſich nach der einen und nach der anderen Theorie gleich gut erklären laſſen, und die Frage, ob die ſ. g. oxydirte Salzſäure etwas Zuſammengeſetztes oder etwas Einfaches ſei, bleibe noch eben ſo ungelöſt, wie ſie es bei dem erſten Aufwerfen derſelben zwei Jahre vor-

*) Recherches physico-chimiques, T. II, p. 93, 155.

her geweſen ſei. Wie damals gaben ſie auch jetzt noch der älteren Theorie den Vorzug, darauf geſtützt, daß dieſe den Analogien beſſer entſpreche, den bisher als ſalzſaure Salze bezeichneten Verbindungen noch neben den anderen ſauerſtoffhaltigen Salzen als ähnlich zuſammengeſetzten ihre Stelle anweiſe, den waſſerfreien ſalzſauren Salzen keine andere Conſtitution beilege als den in Waſſer gelöſten, für welche Löſungen man doch anzunehmen habe, daß ſie Säure und Metalloxyde enthalten. Was die neue Theorie lehre, ſei möglich, aber nicht wahrſcheinlich; ſie wollten dieſelbe nicht verwerfen, doch ſcheine ihnen die ältere noch den Vorzug zu verdienen; unbeantwortet bleibe aber dann noch die Frage, ob das Salzſäuregas, wenn es aus einem unbekannten Körper, Sauerſtoff und Waſſerſtoff zuſammengeſetzt ſei, dieſen letzteren in der Form von Waſſer in ſich enthalte oder nicht, — eine Frage, welche mit der nach der Conſtitution der Salze: ob in denſelben Säuren und Oxyde als geſonderte Beſtandtheile exiſtiren oder nicht, zuſammenfalle und ſtrenge genommen unlösbar ſei. — Auch Berthollet gab ſein Urtheil 1811*) in ſolchem Sinne ab, und meinte mit Rückſicht auf die Analogie in dem Verhalten des Salzſäuregaſes und anderer Säurehydrate, in dem der von der Salzſäure mit Baſen gebildeten Verbindungen und anderer ſauerſtoffhaltiger Salze, die ältere Hypotheſe ſei um der Einheit des chemiſchen Syſtemes willen in dieſen beizubehalten, ſelbſt wenn die Wahrſcheinlichkeit, welche man ihr zuzugeſtehen habe, eine kleinere wäre. — Aber auch in Frankreich waren Mehrere ſchon frühe Davy's Anſicht, die neue Lehre ſei ein ſo viel einfacherer Ausdruck des thatſächlich Gefundenen, die ältere Lehre mache ſo viel unbewieſene Annahmen nothwendig, daß die letztere gegen die erſtere aufzugeben ſei. Ampère ſprach ſich als ein Anhänger dieſer Anſicht bereits 1810, geſtützt auf die von Gay-Luſſac und Thénard über die Flußſäure und deren Verbindungen ausgeführten Unterſuchungen, an Davy dafür aus, daß eine ähn-

*) Annales de chimie, T. LXXX, p. 124, 138.

liche Betrachtungsweiſe, wie die von dem Letzteren für die Salzſäure und die von ihr ſich ableitenden Subſtanzen als die richtigere hingeſtellte, auch für die erſteren Körper anzunehmen ſei; Davy ſelbſt gab dann 1813 und 1814 durch neue Verſuche über die Fluorverbindungen dieſer von ihm getheilten Auffaſſung der Conſtitution derſelben weitere Unterſtützung. — Als über das 1811 von Courtois aufgefundene Jod die erſten eingehenderen Unterſuchungen mitgetheilt wurden, erkannten die mit der Erforſchung dieſer Subſtanz beſchäftigten Chemiker dieſelbe alsbald als eine dem Chlor analoge. Gay-Luſſac äußerte ſich im Dezember 1813 dahin, bezüglich der Natur des neuen Körpers laſſen ſich, wie bezüglich der des Chlors, zwei Vorſtellungen machen: entweder, daß derſelbe ein einfacher oder daß er eine Sauerſtoffverbindung ſei; die erſtere ſei ihm nach ſeinen Verſuchen die wahrſcheinlichere und damit gewinne auch die Anſicht, daß das Chlor ein einfacher Körper ſei, an Wahrſcheinlichkeit. H. Davy urtheilte um dieſelbe Zeit, Alles ſpreche dafür, daß man den neuen Körper als einen unzerſetzbaren zu betrachten habe, und raſcher, als er noch kurz vorher zu hoffen gewagt, vergrößere ſich die Zahl ſolcher Subſtanzen, welche mit dem Sauerſtoff, dem Chlor und dem Fluor zuſammengehören. Auch Vauquelin, welcher noch der Begründung und dann der Entwickelung der Anſicht, daß die ſ. g. dephlogiſtiſirte Salzſäure eine höhere Oxydationsſtufe desſelben Elementes wie die gewöhnliche ſei, ſo nahe geſtanden hatte, erkannte bald nachher an, alle mit dem Jod angeſtellten Verſuche ſcheinen zu beweiſen, daß es ſauerſtofffrei ſei, und Dies müſſe auch dazu veranlaſſen, die Vorausſetzung eines Sauerſtoffgehaltes im Chlor aufzugeben und rückhaltlos Davy's Meinung über dasſelbe zuzuſtimmen. In dem Sommer 1814, bei der Veröffentlichung ſeiner umfaſſenden Arbeit über das Jod*) betrachtete Gay-Luſſac dieſes nur noch als einen einfachen Körper, welcher hauptſächlich mit dem Schwefel und mit dem Chlor Analogie zeige und auch

*) Annales de chimie, T. XCI, p. 5.

auf die Natur des letzteren ein neues Licht werfe. Er erinnerte hier noch einmal an die von ihm und Thénard zuerst 1809, auf Grund ihrer Versuche ausgesprochene Möglichkeit, die s. g. oxydirte Salzsäure als einen einfachen Körper zu betrachten; aber als etwas so Außerordentliches sei die Aufstellung dieser Ansicht erschienen, daß Berthollet sie nur mit größter Zurückhaltung vorzubringen veranlaßt habe, und deßhalb sei damals die weitere Ausführung derselben unterblieben. Davy selbst habe dann bei Annahme der von ihm gezogenen Folgerung keine neuen Beweise dafür, daß sie die richtige sei, hinzugefügt, wenn ihm auch zuzugestehen sei, sie entwickelt und durch seinen Einfluß zu der Verbreitung derselben beigetragen zu haben. Doch sei diese Ansicht bereits vor Davy durch Dulong und Ampère angenommen gewesen, und Gay-Lussac selbst habe sie immer als die wahrscheinlichere vorgetragen; die Entdeckung des Jods endlich scheine die Meinung der französischen Chemiker über die Natur der s. g. oxydirten Salzsäure entschieden zu haben, und jeder weiteren Discussion habe er sich zu enthalten.

Länger beharrte in dem Widerstande gegen die Anerkennung der neuen Lehre Berzelius, und sein Urtheil war maßgebend nicht nur für die Chemiker Schwedens, sondern auch für einen Theil der Chemiker Deutschlands, wo übrigens doch die Ansicht Davy's überwiegend zahlreiche Anhänger fand; Stadion, der Entdecker mehrerer Oxydationsstufen des Chlors, schloß sich hier 1815 bei der Mittheilung seiner Untersuchungen der Davy'schen Ausdrucksweise an. — In dem Salzsäuregas sah auch Berzelius ein Säurehydrat wie in der möglichst entwässerten Schwefelsäure zu der Zeit, wo die Existenz der wasserfreien Schwefelsäure noch unbekannt war; jene beiden Säuren, sagte er 1810*), enthalten gerade so viel Wasser, daß der Sauerstoff desselben mit Metall die zur Hervorbringung eines neutralen Salzes nöthige Menge Base bilden kann. Wie viel Sauerstoff in die Zusammensetzung der wasserfreien Salzsäure eingehe, suchte er

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 219.

1811 *) zu ermitteln, gestützt auf die Kenntniß der Mengen Sauerstoff, welche in der oxydirten und in der überoxydirten Salzsäure zu dem in der wasserfreien gewöhnlichen Salzsäure noch hinzukommen. Daß diese beiden Mengen sich unter einander verhalten wie 1 zu 6, glaubte Berzelius da gefunden zu haben, und dem Gesetze der einfachen Multiplen entspreche dann nur anzunehmen, daß in den salzsauren Salzen die Säure 2mal so viel Sauerstoff enthalte, als die Base, so daß der Sauerstoffgehalt der oxydirten Salzsäure das $^3/_2$ —, der der überoxydirten das 4fache von dem der gewöhnlichen Salzsäure betrage; und auch die Oxydationsstufe des Radicals der Salzsäure, in welcher der Sauerstoffgehalt das 2fache wäre, schien damals, diese Vorstellung bestätigend, durch Davy's Entdeckung der s. g. Euchlorine bekannt zu sein. Aber den neuen Ideen, welche Davy über die Natur dieser Körper aufgestellt habe, erklärte Berzelius sofort nach dem Bekanntwerden mit denselben **) nicht beistimmen zu können; seien auch diese Ideen, so weit sie die Unzersetzbarkeit der oxydirten Salzsäure betreffen, durch keinen directen Versuch widerlegbar, so widerlegen sie sich, wie es ihm scheine, doch selbst, bei der Ausdehnung auf die Salze der gewöhnlichen Salzsäure; ganz ähnliche Thatsachen, welche die salzsauren und andere Salze zeigen, müsse man alsdann in ganz verschiedener Weise deuten, und Davy scheine ihm den einzigen Leitfaden, den durch die Analogie gebotenen, verlassen zu haben und dadurch irre geführt worden zu sein. — In einem Brief an Gilbert***) sprach Berzelius 1812 den deutschen Chemikern sein Erstaunen darüber aus, daß Davy's Hypothese von der Einfachheit des Chlors habe Eingang finden können, und fast möge man denken, an das weniger Richtige sei leichter zu glauben als an die Wahrheit; wirkliche Berichtigungen der chemischen Ansichten seien sonst nicht ohne eifrigen

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVIII, S. 217.

**) Daselbst, Bd. XXXVIII, S. 227.

***) Daselbst, Bd. XLII, S. 288.

Widerſpruch zur Geltung gekommen, aber Davy's Lehre ſcheine wenigſtens in Deutſchland unbedingt angenommen zu werden. Nur wenn man die Salzſäure und ihre Verbindungen außer allem Zuſammenhange mit den übrigen Körpern betrachte, habe dieſe Lehre einige Wahrſcheinlichkeit; aber bei etwas umfaſſenderem Blick über die Chemie finde man bald, daß dieſe durch eine ſolche Hypotheſe verunſtaltet werde. Jede hier in Betracht kommende Thatſache laſſe ſich auch noch nach der älteren Auffaſſung eben ſo genügend erklären, als nach der neueren; aber alle Analogien ſprechen nur zu Gunſten der erſteren, und für die baſiſchen Salze der Salzſäure ſei die letztere kaum annehmbar. Daß für dieſe Salze, wenn die Zuſammenſetzung derſelben der Davy'ſchen Anſicht gemäß angenommen werde, die bezüglich des Verhältniſſes der Sauerſtoffgehalte in der Säure, der Baſe und dem Waſſer als ſonſt gültig nachgewieſenen einfachen Regelmäßigkeiten nicht mehr zutreffen, ſuchte Berzelius in einem 1813 an A. Marcet nach England gerichteten und gleichfalls zur Veröffentlichung beſtimmten Brief*) ausführlicher darzuthun, und damit, daß die Conſequenzen aus jener Anſicht mit einem wohlbegründeten Theile der Lehre von den chemiſchen Proportionen unvereinbar ſeien. Darüber, daß die engliſchen Chemiker über dieſen von ihm für die Beibehaltung der älteren Auffaſſung geltend gemachten Grund hinausgleiten, ohne ihm die gebührende Beachtung zu ſchenken, beklagte ſich Berzelius 1814 in einem Brief an Gilbert**), und noch einmal, 1815 in einem Brief an Thomſon***), ſuchte er den Zweiflern an der Richtigkeit ſeiner Behauptung dieſelbe klarer zu machen. Nach der Entdeckung des Jods, deſſen Verhalten alsbald als die Davy'ſche Lehre unterſtützend betrachtet worden war, meinte Berzelius 1815 in einem Brief an Gilbert†), auch jetzt

*) Annals of Philosophy, Vol. II, p. 254.

**) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XLVIII, S. 326.

***) Annals of Philosophy, Vol. VI, p. 211.

†) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XLIX, S. 385.

habe er eher eine Widerlegung seiner Ansichten durch Davy zu erwarten, als daß er noch weiter zu versuchen brauche, den Letzteren zu widerlegen, und Davy habe zunächst die von Berzelius der Lehre von den bestimmten Proportionen entnommenen Beweise für den Sauerstoffgehalt der Salzsäure zu entkräften; schon nach den äußeren Eigenschaften stelle sich übrigens das Jod den Metallsuperoxyden, dem Braunstein namentlich nahe, und als das Superoxyd eines unbekannten Radicals habe man es auch in consequenter Anwendung der älteren Lehre zu betrachten: des Radicals, dessen niedere Oxydationsstufe im Hydratzustande die s. g. Jodwasserstoffsäure sei, welche letztere eben so wie die Salzsäure und die Flußsäure in ihrem Verhalten wahrlich mehr Analogie mit der Schwefelsäure und der Salpetersäure zeige, als mit dem Schwefelwasserstoff oder anderen ähnlichen Wasserstoffverbindungen.

In demselben Jahre, 1815, veröffentlichte Berzelius einen „Versuch einer Vergleichung der älteren und der neueren Meinungen über die Natur der oxydirten Salzsäure, zur Beurtheilung des Vorzuges der einen vor der anderen" *). In der Einleitung zu dieser umfangreichen Abhandlung sagte Berzelius, daß er der neuen Lehre, welche jetzt ziemlich allgemein angenommen werde, Vorzüge vor der älteren nicht zugestehen könne, aber die Gründe für seine Beibehaltung der letzteren anzugeben sich um so mehr verpflichtet glaube, da er wohl wisse, wie die Beharrlichkeit, mit welcher mancher Naturforscher an älteren Ansichten hing, von seiner Unfähigkeit herrührte, die Kraft der gegen sie beigebrachten Beweise gehörig zu würdigen. Doch auch die Gefahr, daß man ihm Dasselbe vorwerfe, solle ihn von einer Discussion nicht abhalten, bei welcher, wie sie auch ausfallen möge, die Erkenntniß der Wahrheit nothwendig gewinnen müsse. In ausführlichster Weise legte er nun die neue Lehre, die Gründe für die Aufstellung derselben, die Vergleichung der nach ihr den bezüglich vieler Körper beobachteten

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. L, S. 356.

Thatſachen zu gebenden Deutung mit der der älteren Lehre entſprechenden Erklärung dar; er prüfte, was jede der beiden Lehren an Analogien als für ſie ſprechend geltend machen könne, und kam zu dem Reſultate, je weiter man die Conſequenzen der neuen Lehre verfolge, um ſo weniger übereinſtimmend zeige ſie ſich mit der übrigen chemiſchen Theorie, und wie man ſie auch wende, immer ſtoße man auf Sätze, welche mit der gewöhnlichen chemiſchen Theorie unverträglich ſeien, ſo daß entweder dieſe oder die neue Lehre unrichtig ſein müſſe; während die letztere ſich in Beziehung auf die allgemeine Chemie als theoretiſche Wiſſenſchaft überall inconſequent und mit ihr nicht zuſammenhängend erweiſe, werden von der älteren Lehre alle Erſcheinungen vollkommen conſequent, einfach und, wie er ſagen dürfe, auf eine mehr als nur wahrſcheinliche Weiſe erklärt: bei Annahme, daß das Salzſäuregas ſo wie die gewöhnliche concentrirte Schwefelſäure eine Verbindung einer waſſerfreien ſauerſtoffhaltigen Säure mit Waſſer, das ihr als Baſe diene, ſei. Was für die Salzſäure und die von ihr ſich ableitenden Körper ſich als das Richtigere herausſtelle, ſei es auch für die Flußſäure und die von ihr ſich ableitenden Körper; und auch das Jod und die Derivate desſelben geben keinen Grund ab, der für das erſtere ſo, als ob nur ſie das bezüglich dieſer Subſtanzen Beobachtete erklären könne, angenommenen Mode-Anſicht zuzuſtimmen, was er in ausführlicher Erörterung zu zeigen ſuchte. — Zur endgültigen Entſcheidung der Streitfrage — ſo ſchloß Berzelius dieſe Abhandlung — ſei es allerdings nöthig, aus der Salzſäure, der Jod(waſſerſtoff)ſäure und der Flußſäure die darin enthaltenen Radicale abzuſcheiden. Aber daß Dies noch nicht möglich geweſen ſei, entkräfte die Annahme eines beſonderen Radicals und eines Sauerſtoffgehaltes in jeder dieſer Säuren eben ſo wenig, wie der Umſtand, daß die Reduction einzelner Erden noch nicht geglückt ſei, die Annahme, daß auch ſie ein Metall und Sauerſtoff enthalten. Er ſei ein Gegner der neuen Lehre, weil er glaube gezeigt zu haben, daß dieſelbe weder mit der electrochemiſchen Theorie, noch mit der

Lehre von den Verwandtſchaften noch mit der von den beſtimmten Proportionen übereinſtimme und deßhalb als ein Irrthum anzuſehen ſei. Er werde ſich ſogleich von der Unrichtigkeit der älteren Lehre überzeugt bekennen, wenn irgend Jemand eine jene Säuren betreffende Erſcheinung entdecken ſollte, die von dieſer Lehre nicht in Uebereinſtimmung mit der übrigen chemiſchen Theorie erklärt werden könne; aber er werde ſich auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als wenn dieſelbe vollkommen conſequent und zuſammenhängend mit der neuen theoretiſchen Wiſſenſchaft geworden wäre, die man auf den Ruinen der von ihr geſtürzten chemiſchen Theorie aufzubauen haben würde. Denn er fordere unnachſichtlich von einem jeden chemiſchen Satze, daß er mit der übrigen chemiſchen Theorie übereinſtimme und ihr einverleibt werden könne; im entgegengeſetzten Falle müſſe er ihn verwerfen, es ſei denn, daß die unumſtößliche Evidenz desſelben eine Revolution in der mit ihm nicht paſſenden Theorie nothwendig mache.

Aber mit wie tiefer Ueberzeugung auch Berzelius damals noch hoffte, daß der älteren Lehre als der richtigeren zuletzt der Sieg bleiben werde, und mit welcher Ausdauer er während der nächſtfolgenden Jahre in ſeinem Lehrbuche der Chemie und in ſeinen Abhandlungen jene Lehre weiter zu verbreiten und als die einzig zuläſſige anzuwenden fortfuhr: mehr und mehr ſtand er doch mit ihr unter den angeſeheneren Chemikern allein, und ſchließlich ließ auch er ſie fallen. Der neuen Lehre war nach dem Urtheil faſt aller Chemiker ſchon 1815 eine bedeutende Unterſtützung durch die Ergebniſſe der Unterſuchung Gay-Luſſac's über die Blauſäure und ihre Verbindungen geworden: durch den Nachweis, daß dieſe Säure und ihre waſſerfreien Salze keinen Sauerſtoff enthalten, daß in dieſen Körpern ein für ſich darſtellbares, zuſammengeſetztes aber ſauerſtoffreies Radical enthalten iſt, deſſen Verbindungen ganz denen des Chlors vergleichbar ſind. Anläßlich einer 1819 ausgeführten Unterſuchung über die Cyaneiſendoppelſalze und des dabei gefundenen Reſultates, daß dieſelben ſauerſtofffrei und

doch den aus ſauerſtoffhaltigen Säuren und Baſen gebildeten Doppelſalzen ganz analog ſeien, bemerkte auch Berzelius*), daß jene Verbindungen ſich nur entſprechend der neueren Theorie über die Natur der ſalzſauren Salze betrachten laſſen. Er ſelbſt zeigte 1820, als er die Zuſammenſetzung der Verbindungen der ſ. g. ſchwefelhaltigen Blauſäure genauer ermittelte, daß dieſe Salze ſauerſtofffrei ſind und daß das in ihnen enthaltene ſauerſtofffreie Schwefelcyan ſich mit Waſſerſtoff zu einer ſtarken Säure vereinigt. Die Beweiſe für die Exiſtenz ſauerſtofffreier Säuren und Salze mehrten ſich, und auch die Zahl der Fälle, in welchen die Anwendung der älteren Theorie, wenn auch noch formal als möglich, doch nicht mehr wohl als zuläſſig erſchien. Das Chlorkohlenoxyd hatte Berzelius gemäß der von ihm bisher vertheidigten Theorie als eine Verbindung von gleich viel Atomen waſſerfreier Salzſäure und Kohlenſäure angeſehen, und das Verhalten jener Verbindung als für die Richtigkeit dieſer Anſicht ſprechend betrachtet; aber als Faraday 1821 Verbindungen des Chlors mit Kohlenſtoff entdeckt hatte, fand auch Berzelius**) nach dem Verhalten des ſ. g. Anderthalb-Chlorkohlenſtoffs es doch unwahrſcheinlich, daß man denſelben als eine Verbindung von 3 At. waſſerfreier Salzſäure auf 1 At. waſſerfreier Oxalſäure anſehen könne. Die von ihm 1821 veröffentlichte Unterſuchung über die Zuſammenſetzung der ſ. g. geſchwefelten Alkalien ergab ihm bezüglich der Verbindungen aus Schwefel mit Alkali- oder Erdmetallen, bezüglich der aus der Vereinigung ſolcher Verbindungen mit Schwefelwaſſerſtoff hervorgehenden Körper u. A. Reſultate, die ihm doch eine größere Analogie zwiſchen den Schwefel- und den Chlorverbindungen herausſtellten, als er früher zugeſtanden hatte, und von welchen er jetzt ſelbſt ſagte***), daß ſie, zuſammen mit den bezüglich der eiſenhaltigen blauſauren und der ſchwefel-

*) Jahresbericht über die Fortſchritte der phyſiſchen Wiſſenſchaften, I. Jahrgang (für 1820), S. 46.

**) Jahresbericht u. ſ. w., II. Jahrgang (für 1821), S. 64.

***) Daſelbſt, S. 60.

blausauren Salze erhaltenen, der neueren Lehre über die Zusammensetzung der Salzsäure u. s. w. eine sehr bedeutende Stütze geben; die Zusammensetzung der Cyanverbindungen zeige schon, daß Körper existiren, welche ohne eine Säure und eine sauerstoffhaltige Base zu enthalten ganz den Charakter der Salze besitzen, und es fallen damit alle die Beweise, welche er und andere Chemiker aus der Analogie der salzsauren Salze mit den aus einer Säure und einer sauerstoffhaltigen Base zusammengesetzten Salzen gegen die neuere Theorie hergenommen haben; letztere müsse man als gerade so wahrscheinlich betrachten, als die ältere, und einen gewissen Vorzug vor dieser habe man ihr sogar zuzuerkennen, sofern das nach der älteren Lehre sauerstoffhaltige Chlor nicht direct durch Kohle zersetzbar sei. Die Möglichkeit, daß eine solche Zersetzung noch realisirt werde, habe man allerdings nicht außer Augen zu lassen, und beide Theorien müßten daher noch studirt und beachtet werden. Aber auch diese Gleichberechtigung der beiden Theorien suchte Berzelius nachher nicht mehr aufrecht zu halten; 1823*) hob er bei der Besprechung von L. Gmelin's Endeckung des s. g. rothen Blutlaugensalzes hervor, daß hier eine sauerstofffreie Eisenverbindung die Farbe zeige, welche das Eisenoxyd besitze und seinen Salzen mehr oder weniger mittheile und die ihm immer dafür zu sprechen geschienen habe, auch in dem Eisenchlorid sei oxydirtes Eisen enthalten; so seien die Einwürfe widerlegt, welche er gegen die Lehre von dem Chlor als einem einfachen Körper erhoben habe. — Für das Chlor und für das Jod wie für deren Verbindungen schloß sich Berzelius von jetzt ab der bei den meisten Chemikern bereits gebräuchlich gewordenen Ausdrucksweise an; später erst that er Dies für das Fluor. Noch 1824**) bei der Besprechung der Resultate seiner Untersuchung über die Verbindungen der Flußsäure mit Basen, mit Metallsäuren u. A. meinte er, das Verhalten mehrerer dieser

*) Jahresbericht u. s. w., III. Jahrgang (für 1822), S. 98.

**) Jahresbericht u. s. w., IV. Jahrgang (für 1823), S. 87.

Verbindungen ſpreche allerdings dafür, die Flußſäure als analog mit der Salzſäure conſtituirt zu betrachten, aber ſpäterer Zeit müſſe doch die Beantwortung der Frage anheimgeſtellt bleiben, ob dieſe Anſicht wahrſcheinlicher ſei, als die, nach welcher die Flußſäure Sauerſtoff enthalte; bis dahin, daß dieſe Frage entſchieden ſei, nehme er noch als waſſerfreie Flußſäure eine aus 1 At. eines ſuppouirten Radicals und 2 At. Sauerſtoff beſtehende Verbindung an, und dieſer Annahme entſprechend gab er damals und in dem folgenden Jahre die Zuſammenſetzung der Fluorverbindungen an. 1825, bei Gelegenheit der Darlegung allgemeinerer Betrachtungen über die Claſſification der Elemente und der Salze*), ſtellte Berzelius das Fluor mit dem Chlor und dem Jod zuſammen, als Glieder der Claſſe der ſ. g. ſalzbildenden Elemente, und da noch unter der ausdrücklich hervorgehobenen Vorausſetzung, daß die Flußſäure eine Waſſerſtoffſäure ſei, was die Thatſachen mehr und mehr anzudeuten ſcheinen; in demſelben Jahre legte er in dem I. Theile der damals in Deutſchland herausgegebenen neuen Auflage ſeines Lehrbuches der Chemie die neue Anſicht über das Fluor der Beſchreibung der Verbindungen desſelben zu Grunde.

So war ſchließlich allgemein — denn auf einzelne noch für die ältere Lehre ſich erhebende Stimmen wurde nicht mehr gehört — es angenommen, daß nicht alle Säuren, nicht alle Salze Sauerſtoff enthalten, und in Uebereinſtimmung damit auch, für welche Säuren und welche Salze Dies nicht der Fall ſei. Es lohnte wohl der Mühe, etwas ausführlicher zu verfolgen, wie das Lavoiſier'ſche Dogma bezüglich eines Sauerſtoffgehaltes aller Säuren und damit auch aller Salze als ein keineswegs allgemein gültiges nachgewieſen wurde. In der Aufſtellung dieſes Dogma's und der Beibehaltung desſelben während ſo langer Zeit iſt eins der merkwürdigſten Beiſpiele für

*) Jahresbericht u. ſ. w., VI. Jahrgang (für 1825), S. 185.

Das gegeben, was oft in der Chemie vorkam und noch vorkommt: daß aus einer gewiſſen Anzahl von Thatſachen eine allzuweit gehende Schlußfolgerung gezogen wurde, die dann als eine Grundwahrheit galt und mit welcher man die Deutung ſpäter gefundener Thatſachen auch dann noch in formale Uebereinſtimmung zu bringen ſuchte, wenn das empiriſch Erkannte ihr nicht mehr entſprach und wenn eine Häufung unwahrſcheinlicher Hypotheſen dafür nöthig war; und daß, wenn ein allgemeiner und wichtiger Satz erſt einmal angenommen war, es ſelbſt für die bedeutendſten Repräſentanten der Wiſſenſchaft Schwierigkeiten hatte, ſeine Wahrſcheinlichkeit nicht nur nach der Grundlage, auf die hin er ſeiner Zeit aufgeſtellt wurde, und nach der Geltung, die man ihm bisher zuerkannte, zu beurtheilen, ſondern auch danach, wie das ſeitdem erweiterte Wiſſen etwa nun noch zu der Aufſtellung veranlaſſen oder berechtigen könnte. Die Widerlegung der älteren Lehre von der Zuſammenſetzung der Säuren und der Salze, die Begründung und die Annahme anderer Anſichten über die Zuſammenſetzung der Salzſäure, der Flußſäure u. ſ. w. und der von dieſen Säuren gebildeten Verbindungen verdiente aber auch deßhalb hier eingehender erörtert zu werden, weil dieſe letzteren Anſichten wiederum den Ausgangspunkt für ſpätere Betrachtungen bezüglich aller Säuren und Salze und für die Ausbildung derſelben zu den Auffaſſungen, welche jetzt zu den herrſchenden geworden ſind, abgegeben haben. In Einem Punkte hatte Berzelius bei der Discuſſion, welcher von den verſchiedenen Lehren über die Natur des Chlors, der Salzſäure u. ſ. w. der Vorzug gebühre, ganz Recht: in der Vorausſicht, daß die Annahme der damals neueren Lehre einen Umſturz des ganzen chemiſchen Syſtemes zur Folge haben müſſe (vgl. S. 480). Dies trat langſam ein, und für längere Zeit erſcheint der Fortgang der Veränderung: des Aufgebens früherer, des Aufkommens neuer Vorſtellungen wie ganz unterbrochen. Aber wie wenig Pflege auch die zuerſt wahrnehmbaren Keime der Anſichten fanden, durch welche das Lavoiſier'ſche Syſtem in noch weiterem Umfang, als wir Dies bisher verfolgt haben,

abgeändert werden ſollte: ſpäter erwieſen ſie ſich doch als in hohem Grade entwicklungsfähig. Von Betrachtungen, welche hierauf hinzielten, habe ich zunächſt einige bald nach der Zeit, wo die Davy'ſche Lehre von der Exiſtenz ſauerſtofffreier Säuren und Salze die Oberhand gewann, bekannt gewordene zu beſprechen, und die Aufnahme, welche ihnen wurde.

Ich muß noch einmal ausgehen von der Zeit, zu welcher Lavoiſier — von 1777 an — den Sauerſtoff als den allen Säuren gemeinſamen und das Sauerſein derſelben bedingenden Beſtandtheil aufgefunden zu haben glaubte. In ſeinem Traité de chimie, 1789, wurden alle Säuren als Sauerſtoffverbindungen eines bekannten oder eines unbekannten, eines einfachen oder eines zuſammengeſetzten Radicals aufgeführt: auch die Blauſäure, wenn gleich Manches dafür ſpreche, daß dieſe Subſtanz gar nicht in die Claſſe der Säuren gehöre; davon, ob der Schwefelwaſſerſtoff Dies beanſpruchen könne, war nicht die Rede. Daß gerade dieſe beiden Subſtanzen, obwohl ſauerſtofffrei, die Eigenſchaften der Säuren zeigen, ließ Berthollet ſchon um die letztere Zeit ſich dagegen ausſprechen, daß Lavoiſier's Anſicht für alle Säuren richtig ſei. In den erſten Jahren unſeres Jahrhunderts begegnet man öfters Wiederholungen des Zweifels an der allgemeinen Gültigkeit der Lavoiſier'ſchen Lehre: darauf hin, daß ſauerſtofffreie Säuren, wie z. B. die jetzt angeführten, exiſtiren und daß in einzelnen Säuren, der Salzſäure z. B., der Sauerſtoffgehalt nicht nachgewieſen ſei. Gerade für die letztere Säure gewann, wie wir geſehen haben, dieſer Zweifel damals noch nicht die Oberhand, ſondern erſt ſpäter wurde die Exiſtenz ſauerſtofffreier Säuren, und daß die Salzſäure zu ihnen gehöre, von Vielen anerkannt. Jetzt erhob ſich die Frage, auf was denn für dieſe Säuren, auf was überhaupt das Sauerſein beruhe, und bald auch die, ob und wie ſich die ſauerſtoffhaltigen und die ſauerſtofffreien Säuren doch unter demſelben Geſichtspunkte betrachten laſſen.

Als H. Davy 1810 für das Chlor geltend zu machen ſuchte, daß es als ein chemiſch einfacher Körper zu betrachten

ſei, ſtellte er es neben den Sauerſtoff als etwas dieſem Analoges (vgl. S. 470), und Dem entſprechend, wie Sauerſtoff andere Körper durch Vereinigung mit denſelben zu Säuren umwandeln könne, legte er dieſes Vermögen auch dem Chlor bei und ſah er — ſo noch 1812 in ſeinen Elements of Chemical Philosophy — in dem letzteren den ſäurenden Beſtandtheil der Salzſäure. Als Gay-Luſſac 1814 das Jod und ſeine Verbindungen genauer kennen lehrte, hob er die Analogie hervor, welche dieſer Körper mit dem Chlor und dem Schwefel zeige; die Verbindungen dieſer drei Elemente mit Waſſerſtoff ſeien Säuren, und ſie waren die Glieder der jetzt von Gay-Luſſac aufgeſtellten Claſſe der Waſſerſtoffſäuren*), welchen wohl bald noch andere Verbindungen zuzutheilen ſeien. Die Benennung dieſer Claſſe von Säuren erinnere paſſend an den gemeinſchaftlichen Beſtandtheil derſelben, wenn es auch wahrſcheinlich ſei, daß das Chlor, das Jod, der Schwefel in ihnen die ſäurenden Beſtandtheile ſeien; den Sauerſtoff betrachtete Gay-Luſſac**) in den von demſelben mit anderen Elementen gebildeten ſauren Verbindungen noch als den die gemeinſame Eigenſchaft mittheilenden Beſtandtheil, aber das Vermögen, Säuren zu bilden, ſei auch dem Phosphor, dem Kohlenſtoff und mehreren anderen Körpern zuzugeſtehen (mehrere organiſche Säuren verdanken wahrſcheinlich, glaubte er damals, den Charakter als Säuren dem in ihnen enthaltenen Kohlenſtoff); ſeit lange ſei ihm eine Säure im weiteſten Sinne des Wortes ein Körper, welcher — einerlei ob ſauerſtoffhaltig oder nicht — die alkaliſchen Eigenſchaften anderer Subſtanzen zu neutraliſiren vermöge. — Dem Sauerſtoff war da die ausſchließliche Befähigung, Säuren zu bilden, aberkannt. Berzelius und Viele hielten zwar an der Lavoiſier'ſchen Lehre noch feſt, daß die Säuren aus Sauerſtoff einerſeits und dem damit Vereinigten andererſeits beſtehen;

*) Annales de chimie, T. XCI, p. 9, 148.

**) Daſelbſt, p. 145.

der Erſtere allerdings unter Hervorhebung*), daß dieſe Lehre in ſo fern nicht richtig geweſen ſei, als hier das Sauerſein dieſer Verbindungen als lediglich durch den Sauerſtoff beſtimmt angeſehen worden ſei, während doch auch das mit dem letzteren Vereinigte nach ſeinem electrochemiſchen Charakter darauf Einfluß habe, ob die Verbindung eine Säure ſei oder nicht. Zwei Claſſen von Säuren unterſchied, als dieſe Körper im Allgemeinen umfaſſend, Berzelius 1816**), die eine Sauerſtoffverbindungen einfacher, die andere Sauerſtoffverbindungen zuſammengeſetzter Radicale enthaltend; dazu habe man noch eine dritte Claſſe von Säuren aufgeſtellt, welche keinen Sauerſtoff enthalten, aber ſolcher gebe es nur zwei, den Schwefelwaſſerſtoff und den Tellurwaſſerſtoff.

Von 1814 an betrachtete jedoch eine ſtets zunehmende Anzahl von Chemikern die Zahl der Waſſerſtoffſäuren als ungleich größer, und die Exiſtenz auch eigentlicher Salze als erwieſen, in welchen kein Sauerſtoff enthalten ſei. Wie Berzelius eine einheitliche Theorie bezüglich der Zuſammenſetzung der eigentlichen Säuren und Salze aufrecht zu erhalten ſuchte, wie er ſchließlich auch nachgab, wurde in dem Vorhergehenden beſprochen. In der erſten Hälfte des dritten Decenniums unſeres Jahrhunderts ſtellte ſich nach dem lange dauernden Zwieſpalt der Anſichten darüber, welche Körper einfache, welche Verbindungen, und aus welchen Elementen und in welchem Verhältniſſe derſelben die letzteren zuſammengeſetzt ſeien, wieder eine Uebereinſtimmung der Meinungen der Chemiker her. Aber für das Syſtem der Chemie war damit nicht der innere Zwieſpalt beſeitigt, welchen abzuwenden Berzelius ſo lange beſtrebt geweſen war: daß nämlich zweierlei Arten von Säuren, zweierlei Arten von Salzen angenommen wurden, ſauerſtoffhaltige und

*) Schon 1812 (Schweigger's Journal für Chemie und Phyſik, Bd. VI, S. 138) und dann noch öfters.

**) Berzelius' Elemente der unorganiſchen Chemie, neu durchgeſehen vom Verfaſſer, überſetzt von Blumhof, I. Theil (Leipzig 1816), S. 429.

ſauerſtofffreie, ohne daß die Conſtitution der einen und der anderen, namentlich für die Salze, als eine analoge betrachtet worden wäre. An der älteren Anſicht über die Conſtitution der ſauerſtoffhaltigen Salze als aus ſauerſtoffhaltigen Säuren und eben ſolchen Baſen beſtehender Verbindungen hielten faſt alle Chemiker feſt, welche früher oder ſpäter mit H. Davy anerkannten, daß die ſ. g. ſalzſauren Salze nur Chlor und Metall enthalten; unter Beibehaltung jener Anſicht unterſchied Gay-Luſſac 1814 die letzteren Salze und die ähnlichen durch das Jod gebildeten unter den ſeitdem beibehaltenen Benennungen, claſſificirte Berzelius 1825 die erſteren Salze zu den von ihm ſo genannten Amphidſalzen, welche eine electro-negativere Verbindung eines Elementes und eine electro-poſitivere desſelben Elementes als Beſtandtheile enthalten, die letzteren Salze als Haloidſalze, deren Beſtandtheile ein ſalzbildendes Element und ein Metall ſeien. Wenig beachtet waren um die letztere Zeit und in dem nächſtfolgenden Jahrzehend die Verſuche, beide Claſſen von Säuren und von Salzen einer und derſelben Betrachtungsweiſe bezüglich ihrer Conſtitution zu unterwerfen.

An der älteren Anſicht, daß und wie man ſich in den ſauerſtoffhaltigen Salzen den Sauerſtoffgehalt zwiſchen dem die Säure bildenden Element und dem in der Baſe enthaltenen Metalle getheilt zu denken habe, rüttelte zunächſt H. Davy. Ich habe S. 470 daran erinnert, daß Davy 1810 die ſ. g. oxydirt-ſalzſauren (chlorſauren) Salze als ternäre Verbindungen von oxydirter Salzſäure (Chlor), Metall und Sauerſtoff betrachtete; er betonte damals, daß man kein Recht dazu habe, die Exiſtenz einer beſonderen Säure in dieſen Salzen anzunehmen, in welchen vielleicht der große Gehalt an Sauerſtoff zunächſt als mit dem Kalium vereinigt anzunehmen ſei. Als entſprechende ternäre Verbindungen betrachtete Davy dann auch die jodſauren Salze, deren Exiſtenz er zuerſt am Ende des Jahres 1813 bekannt gemacht hatte; und auch noch, als gleich nachher Gay-Luſſac die in dieſen Salzen enthaltene Säure ausſcheiden lehrte. In ſeiner ausführlicheren Abhandlung über das Jod glaubte der

Letztere hingegen, durch die Darſtellung der freien Jodſäure und der freien Chlorſäure in wäſſeriger Löſung den Beweis dafür erbracht zu haben, daß, Davy's Anſicht entgegen, die einen wie die anderen ſalzartigen Verbindungen wahre, ähnlich wie die ſchwefelſauren und die ſalpeterſauren Salze aus Säure und Baſe zuſammengeſetzte Salze ſeien. — Davy nahm die Discuſſion dieſer Frage 1815 wieder auf, bei der Mittheilung ſeiner Verſuche über eine ſtarre Verbindung des Jods mit Sauerſtoff*), die waſſerfreie Jodſäure; zunächſt durch Hervorhebung, daß dieſe Subſtanz mit Waſſer vereinigt den Charakter einer Säure zeige, während er ſie waſſerfrei nicht eine Säure nenne. Es ſei keineswegs unwahrſcheinlich, daß dieſer Charakter der Vereinigung mit Waſſer auf der Wirkſamkeit des Waſſerſtoffs des letzteren beruhe, denn die ſo entſtehende Säure laſſe ſich als eine ternäre Verbindung aus Jod, Waſſerſtoff und Sauerſtoff betrachten, und es ſei möglich, daß der Waſſerſtoff hier für die Ertheilung des Charakters der Verbindung dieſelbe Rolle ſpiele, wie das Kalium u. A. in den jodſauren Salzen; da Jodwaſſerſtoff eine ſtarke Säure ſei und bei Wegnahme alles Sauerſtoffs aus der Jodſäure übrig bleiben würde, ſei es eine zuläſſige Vermuthung, daß ſeinen Elementen ein das Sauerſein der jetzt beſprochenen Verbindung bedingender Einfluß zukomme. — Weiter ſprach ſich Davy noch in demſelben Jahre in einer Abhandlung über die Einwirkung von Säuren auf die ſ. g. überoxydirt-ſalzſauren Salze**) aus. Anknüpfend daran, daß die da von ihm unterſuchte Oxydationsſtufe des Chlors (die jetzt als Unterchlorſäure bezeichnete) nicht die Eigenſchaften einer Säure beſitze, hielt er es für wahrſcheinlich, daß Gay-Luſſac's waſſerhaltige Chlorſäure ihre Eigenſchaften als Säure dem in ihr enthaltenen Waſſerſtoff verdanke und den ſ. g. überoxydirt-ſalzſauren Salzen analog ſei, die aus Metall, Chlor und Sauerſtoff beſtehen und in welchen das Metall und das Chlor

*) Philosophical Transactions f. 1815, p. 203.

**) Philosophical Transactions f. 1815, p. 214.

den chemiſchen Charakter beſtimmen; Chlorkalium ſei ein neutraler Körper und bleibe es auch bei dem Zufügen von 6 Proportionen Sauerſtoff, und ebenſo ſei Chlorwaſſerſtoff eine ſtarke Säure und verliere dieſen Charakter nicht bei derſelben Zufügung von Sauerſtoff. Bis eine nur Chlor und Sauerſtoff enthaltende und doch mit den Eigenſchaften einer Säure ausgeſtattete Verbindung erhalten ſei, habe man kein Recht, zu ſagen, daß das Chlor durch Vereinigung mit Sauerſtoff eine Säure bilden könne und daß in den ſ. g. chlorſauren Salzen als Beſtandtheil derſelben eine Säure exiſtire; das Chlor ſei fähig, mit Waſſerſtoff eine Säure zu bilden, und wo dieſes Element enthalten ſei, dürfe man den von ihm ausgeübten Einfluß nicht überſehen; auch die neuen Thatſachen beſtätigen, wie Davy dieſe Darlegung ſchloß, die von ihm wiederholt vorgebrachte Anſicht, daß das Sauerſein nicht auf einem beſonderen Element ſondern auf beſonderen Verbindungen verſchiedener Subſtanzen beruhe. — Den hergebrachten Vorſtellungen über die Conſtitution länger bekannter Salze widerſprach dann Davy noch in dem folgenden Jahre, 1816, in einer Abhandlung über die Analogien zwiſchen den unzerſetzten Körpern und über die Conſtitution der Säuren*). Gegen Gay-Luſſac's Betrachtung der Chlorſäure machte er wiederum Einwendungen, namentlich ſofern hier der Waſſer- und ſpeciell der Waſſerſtoffgehalt der freien Chlorſäure ganz unberückſichtigt bleibe. Nach Gay-Luſſac können, wenn man die Exiſtenz der Chlorſäure nicht annehme, auch Schwefelſäure und Salpeterſäure nicht als reine Sauerſtoffverbindungen angenommen werden; es ſei Dies ganz richtig, aber daß eine Säure von der Zuſammenſetzung der waſſerfreien Salpeterſäure exiſtire, ſei auch lediglich eine Hypotheſe. Sehr wenige unter den ſtets als neutrale Salze betrachteten Verbindungen enthalten wirklich noch die Säuren und die Baſen, aus welchen ſie gebildet wurden; nur einzelne Säuren, welche aus oxydirbarem Radical

*) Journal of Science and the Arts, edited at the Royal Institution, Vol. I (The collected Works of H. Davy, Vol. V, p. 510).

und Sauerſtoff beſtehen, vereinigen ſich mit fixen Alkalien und mit Erden, ohne daß ſich Etwas ausſcheide, und da ſei es unmöglich, die Anordnung der Elemente in den neutralen Verbindungen anzugeben; die Kalkſalze der Phosphorſäure und der Kohlenſäure ſeien zudem weniger mit dem Charakter der Neutralität begabt, als das Chlorcalcium. Analogien an die Stelle von Thatſachen zu ſetzen, ſei das Verderben der Wiſſenſchaft; berechtigte Anwendung von Analogien mache man nur dann, wenn man durch ſie Thatſachen verknüpfe und ſich zu neuen Verſuchen leiten laſſe.

Davy's Betrachtungsweiſe entſprach noch nicht der, welche ſpäter als Waſſerſtoffſäurentheorie oder als Binartheorie der Salze bezeichnet wurde und die Auffaſſung ſauerſtoffhaltiger Säuren und Salze als analog mit den ſauerſtofffreien Säuren und Salzen conſtituirter Verbindungen verſuchte. Davy betrachtete noch nicht in den erſteren Säuren oder Salzen den Waſſerſtoff oder das Metall als den einen und alles damit Vereinigte als den anderen Beſtandtheil, ſondern was er hervorhob, war, daß die ſauren Eigenſchaften des Chlorwaſſerſtoffs, die neutralen des Chlorkaliums noch bei Zufügung von Sauerſtoff zu jeder dieſer Verbindungen fortdauern, daß die Annahme eine unbewieſene ſei, dieſer zugefügte Sauerſtoff vertheile ſich ſo auf den Waſſerſtoff oder das Metall einerſeits, das Chlor andererſeits, wie Dies den Benennungen Chlorſäurehydrat und chlorſaures Kali entſpräche, und daß für eine Anzahl anderer ſauerſtoffhaltiger Säuren und Salze es eben ſo wenig bewieſen ſei, ſie enthalten den hergebrachten Vorſtellungen entſprechend eine Sauerſtoffverbindung als ſauren und Waſſer oder ein Metalloxyd als baſiſchen Beſtandtheil. Näher trat jener Theorie Dulong, als er 1815 der Pariſer Akademie eine Unterſuchung über die Oxalſäure vorlegte, welche namentlich die Zerſetzungen der oxalſauren Salze der ſchweren Metalle und der Erden durch Erhitzen zum Gegenſtande hatte. Was die Verſuche hierüber ergeben, laſſe ſich nach zwei Arten erklären. Entweder ſei die Oxalſäure eine zwiſchen dem Kohlenoxyd und der Kohlenſäure

intermediäre Oxydationsſtufe des Kohlenſtoffs, und dann enthalte ſie noch Waſſer, welches bei dem Trocknen ihrer Verbindungen mit einigen Baſen ausgetrieben werde; oder ſie beſtehe aus Kohlenſäure und Waſſerſtoff, welcher letztere bei dem Trocknen dieſer Verbindungen mit dem Sauerſtoff der Baſe zu Waſſer vereinigt austrete; die ſo bleibenden Salze ſeien dann Verbindungen von Kohlenſäure mit Metall. Nach dieſer letzteren Betrachtungsweiſe, welche Dulong als die wahrſcheinlichere anſehe, ſeien dieſe waſſerſtofffreien Verbindungen der Oxalſäure keine eigentlichen Salze derſelben mehr, ſondern ſolche ſeien nur diejenigen Verbindungen der Oxalſäure, die nicht bei dem Trocknen allen Waſſerſtoff in der Form von Waſſer verlieren. Dulong werde durch die Analogie zu ſehr allgemeinen Schlußfolgerungen geleitet, durch welche die gewöhnlichen Säuren und die Waſſerſtoffſäuren unter dieſelben Geſetze gebracht werden; darüber ſei nach Vorlage der von Dulong in Ausſicht geſtellten ausführlicheren Abhandlung eingehender zu berichten. — Mehr als das ſo eben Mitgetheilte iſt bezüglich der damals von Dulong dargelegten Anſichten über die Conſtitution der Säuren und der Salze aus dem kurzen Auszuge nicht zu erſehen, welcher über ſeine Unterſuchung und die daran geknüpften Erörterungen veröffentlicht worden iſt*), und was hier mehr angedeutet als klar berichtet iſt, findet auch nur wenig Erläuterung durch die Angaben Solcher, welche mit Dulong's Abhandlung vollſtändiger bekannt in der nächſten Zeit auf die darin aufgeſtellten Lehren Bezug nahmen: z. B. durch Ampère's**) Anerkennung, Dulong habe erſehen laſſen, daß die Oxalſäure aus Kohlen-

*) Mémoires de la classe des sciences mathématiques et physiques de l'Institut de France, Années 1813—1815, Histoire, p. CXCVIII. Auf weitere Erörterungen ging auch Dulong 1816 nicht ein, als er bei der Mittheilung der Reſultate ſeiner Unterſuchungen über die Verbindungen des Phosphors mit Sauerſtoff die Frage aufwarf aber unentſchieden ließ, ob man die unterphosphorige Säure als eine binäre Verbindung betrachten ſolle oder als eine ternäre, aus Sauerſtoff, Waſſerſtoff und Phosphor beſtehende, welche eine neue Art Waſſerſtoffſäure ſei.

**) Annales de chimie et de physique, T. I, p. 298.

ſäure und Waſſerſtoff beſtehe und zu den waſſerfreien Salzen dieſer deßhalb als acide hydrocarbonique benannten Säure Kohlenſäure und Metall eben ſo vereinigt ſeien, wie Cyan oder Chlor u. a. und Metall in den waſſerfreien Salzen der Blauſäure, Chlorwaſſerſtoffſäure u. a., oder durch Gay-Luſſac's ſogleich anzuführende Aeußerung über Dulong's Anſchauungsweiſe in Betreff einiger Säuren.

Welch ein Gegenſatz in jenen Anſichten Davy's darüber, wie weit Schlußfolgerungen aus Analogien Berechtigung haben und Lehrſätze als durch die letzteren bewieſen zu betrachten ſeien, und dem Losſagen von herkömmlichen Vorſtellungen bezüglich der Conſtitution der Körper, wie wir dieſes bei Dulong finden, zu den von Berzelius zu derſelben Zeit (vgl. S. 479 f.) vertretenen Anſichten, nach welchen die Berückſichtigung der Analogien das vorzugsweiſe Maßgebende für die Geſtaltung des chemiſchen Syſtemes ſein und das neu Gefundene dem früher für wahr Gehaltenen entſprechend ſo lange nur irgend möglich gedeutet werden ſollte. Aber auch ſolche Chemiker, welche in der Anwendung dieſer Grundſätze nicht ſo weit gingen, als Dies Berzelius damals that, und eine Abweichung von der Lavoiſier'ſchen Lehre über die Zuſammenſetzung der Säuren und der Salze für einzelne Fälle als gerechtfertigt anerkannten, glaubten für andere, wo dieſe Lehre ihnen noch als haltbar erſchien, ſich gegen ſolche Neuerungen der Auffaſſung, wie die von Davy und Dulong angeregten, ausſprechen zu ſollen. Gegen die beiden letztgenannten Forſcher erklärte ſich Gay-Luſſac 1816 in einer Abhandlung über die von dem Jod und dem Chlor gebildeten Verbindungen *). Wenn Davy die Chlorſäure, wie dieſelbe in wäſſeriger Löſung enthalten ſei, als eine den Salzen derſelben analoge Verbindung betrachte, welche ihre Eigenſchaft als Säure dem chemiſch gebundenen Waſſerſtoff verdanke, ſo könne er, Gay-Luſſac, mit Recht ſagen, daß dieſe Betrachtungsweiſe eine ganz ſyſtematiſche ſei; aber weitere Ein-

*) Annales de chimie et de physique, T. I, p. 157.

wendungen habe er gegen dieſelbe noch zu machen. Habe man auch für die eigentlichen Waſſerſtoffſäuren dem Waſſerſtoff einen Einfluß auf die ſauren Eigenſchaften derſelben zuzugeſtehen, ſo ſei doch die Exiſtenz von Sauerſtoffſäuren dadurch nicht unwahrſcheinlicher geworden. Wenn Davy annehme, daß die ſauren Eigenſchaften der Chlorſäure auf dem Waſſerſtoffgehalte derſelben beruhen: weßhalb nicht auch dieſe Annahme auf die Schwefelſäure und die Salpeterſäure ausdehnen, welche gleichfalls noch nicht in waſſerfreiem Zuſtand erhalten worden ſeien? Allerdings habe Dulong in einer kurz vorher gemachten Mittheilung dieſe Säuren als Arten von Waſſerſtoffſäuren betrachtet, aber dieſer Anſicht ſei nicht zuzuſtimmen. Bei der Vereinigung des Ammoniaks mit Chlorwaſſerſtoffgas oder mit der wäſſerigen Löſung desſelben erhalte man dasſelbe Product, und das Waſſer ſcheide ſich aus; laſſe man in ähnlicher Weiſe möglichſt concentrirte Löſungen der Chlorſäure, Schwefelſäure oder Salpeterſäure in Verbindung gehen, ſo ſcheide ſich ebenſo das mit jeder Säure vereinigt geweſene Waſſer aus und die reſultirenden Salze enthalten nicht mehr den Waſſerſtoff, welcher nach Dulong's Meinung die Urſache der Acidität jener Körper geweſen ſei; alſo müßten die Verbindungen des Sauerſtoffs mit Chlor, Schwefel oder Stickſtoff in dem chlorſauren, ſchwefelſauren und ſalpeterſauren Ammoniak, welche der des Waſſerſtoffs mit Chlor in dem chlorwaſſerſtoffſauren Ammoniak entſprechen, Arten von Waſſerſtoffſäuren ſein, und eine ſolche Meinung laſſe ſich doch offenbar nicht aufrecht halten.

Als man den dieſer Deduction zu Grunde liegenden Irrthum erkannte: die Vorausſetzung, daß die ſauerſtoffhaltigen Ammoniakſalze ſich — abgeſehen von etwa vorhandenem Kryſtallwaſſer — aus waſſerfreier Säure und waſſerfreiem Ammoniak zuſammenſetzen, da war kaum mehr die Rede davon, in wiefern denn jetzt die von Davy und von Dulong angeregten Zweifel bezüglich der herkömmlichen Vorſtellung über die Conſtitution der ſauerſtoffhaltigen Salze ſich als wahrſcheinlicher geworden herausſtellen. Sehr ſelten findet man in dem dritten Decennium

unſeres Jahrhunderts und der erſten Hälfte des vierten der Anſichten der eben genannten Forſcher erwähnt; aber merkwürdig iſt es, daß Berzelius es war, welcher nach ſeinem Uebertritt zu der neueren, das Chlor, die Salzſäure und ähnliche Körper betreffenden Lehre noch ein- und das anderemal an Dulong's Anſichten erinnerte, in ſolcher Weiſe, daß eine Zuſtimmung zu denſelben wohl hätte als möglich erſcheinen können. 1822, bei Gelegenheit der Beſprechung, daß die Oxalſäure (in ihren Salzen) waſſerſtofffrei ſei *), erwähnte Berzelius neben der damals gewöhnlich angenommenen Vorſtellung von der Conſtitution der oxalſauren Salze auch der Dulong's, welche in Zuſammenhange ſtehe mit der Auffaſſung des Letzteren, daß allgemein in den ſauerſtoffhaltigen Salzen nicht ein Oxyd als Baſe enthalten ſondern aller Sauerſtoff als mit dem Radical der Säure vereinigt zu betrachten ſei; er bezeichnete dieſe Anſicht als eine, die bei allgemeiner Annahme derſelben den großen Vortheil biete, daß nach ihr die Zuſammenſetzung der eigentlichen Salze und alle Erſcheinungen bei den Zerſetzungen derſelben mit der Zuſammenſetzung und den Zerſetzungserſcheinungen der Chlorüre u. ſ. w. analog werden; er gehe hier nicht darauf ein, dieſe Anſicht mit der gewöhnlichen zu vergleichen, da beide überdieß zu demſelben Reſultate (bezüglich des ihn da gerade beſchäftigenden Gegenſtandes) führen. Noch einmal 1826, bei der Darlegung ſeiner Claſſification der Salze**), nahm Berzelius auf dieſe Anſicht Bezug: die ſ. g. Amphidſalze könne man nicht nur betrachten als aus einer Baſe und einer Säure beſtehend ſondern auch als gebildet aus einem Metall und einer ſalzbildenden Verbindung zweier electronegativer Körper; dieſe beiden Erklärungsweiſen gehen mit einander parallel, können beide gleich richtig ſein und ſeien es auch wahrſcheinlich, aber die letztere Anſicht habe Das gegen ſich, daß die

*) Jahresbericht über die Fortſchritte der phyſiſchen Wiſſenſchaften, II. Jahrgang (für 1821), S. 69.

**) Jahresbericht u. ſ. w., VI. Jahrgang (für 1825), S. 189.

nach ihr anzunehmende ſalzbildende Verbindung nur in höchſt wenigen Fällen für ſich darſtellbar ſei, während die der erſteren Vorſtellung entſprechenden Beſtandtheile der Amphidſalze mit äußerſt wenigen Ausnahmen iſolirt werden können. Doch trat Berzelius Dulong's Betrachtungsweiſe auch dann nicht bei, als dieſe ſpäter in beſtimmterer und erweiterter Form wieder auflebte und mit neuen Gründen unterſtützt wurde; der Bericht hierüber gehört indeſſen erſt einem folgenden Abſchnitte zu.

In jenem Aufſatze Gay-Luſſac's aus dem Jahre 1816, aus welchem ich vorhin (S. 493 f.) Einiges anzuführen hatte, beſtritt dieſer Chemiker auch die Anſicht Davy's, daß das chlorſaure Kali eine ternäre Verbindung aus Chlor, Sauerſtoff und Kalium ſei; nach den ſtärkſten Analogien ſei dasſelbe vielmehr eine binäre Verbindung, aus Kali und Chlorſäure zuſammengeſetzt. Dieſer Ausſpruch Gay-Luſſac's ſtand in Uebereinſtimmung mit den Vorſtellungen, welche man bezüglich der Salze hatte: wie ſie hervorgegangen waren aus der allmäligen Entwickelung der Kenntniſſe über die Zuſammenſetzung dieſer Körper und wie ſie auch durch die Abänderungen nicht beſeitigt waren, welche die bis kurz vorher allgemein gültige, hierauf bezügliche Lehre damals erfahren hatte. Aber er entſprach auch den Vorſtellungen, die damals und noch lange nachher in Betreff der Conſtitution der Verbindungen in weiterem Umfange herrſchende waren: daß alle Verbindungen — einfacher oder complicirter zuſammengeſetzte — aus zwei Beſtandtheilen zuſammengefügt ſeien, welche unzerlegbar oder wiederum zerlegbar ſein können und in dem letzteren Falle abermals binäre Gliederung: Zuſammenfügung aus zwei Subſtanzen zeigen. Das war eine allgemein verbreitete Ueberzeugung, die ſich auch in einer, während vieler Jahre in hohem Anſehen ſtehenden und deßhalb wichtigſten Theorie ausſprach. Ich kann das Aufkommen dieſer Anſicht kürzer beſprechen, muß aber über die Aufſtellung der Theorie, auf die ſo eben hingedeutet wurde, etwas ausführlicher berichten.

Zu einer Zeit, in welcher über die Zuſammenſetzung der Körper, namentlich was die einfachſten in ihnen enthaltenen Subſtanzen betrifft, ſo viel Irriges gelehrt und geglaubt wurde, kam für eine gewiſſe Abtheilung der zahlreichen damals als Salze benannten Körper: für die neutralen oder ſalzigen Salze eine dann lange feſtgehaltene Anſicht in Aufnahme: Beſtimmter, als Dies je vorher geſchehen, lehrte G. F. Rouelle 1744, daß allen zu dieſer Abtheilung chemiſcher Verbindungen zuzurechnenden Körpern Zuſammenſetzung aus einer Säure und einem zweiten, die ſauren Eigenſchaften der Säure abſtumpfenden Beſtandtheile zukomme. Als bei der durch Lavoiſier bewirkten Reform der Chemie die Lehre von der Zuſammenſetzung der Körper ſo vielfach umgeſtaltet wurde, blieb die die eigentlichen Salze betreffende ſtehen; die bereits bezüglich der binären Zuſammenſetzung dieſer Verbindungen erworbene Erkenntniß ſuchte Lavoiſier noch um eine Stufe weiter zu bringen (vgl. S. 86, Anmerk.), und für den einen der beiden Beſtandtheile aller Salze: für die Säuren ergab ſich ihm durchweg binäre Zuſammenfügung, aus einem Radical und aus Sauerſtoff, und Dasſelbe für die Baſe mindeſtens bei den Salzen der damals bekannten Metalle. Welche Beſtätigung und Erweiterung dieſer Lehre in dem erſten Decennium unſeres Jahrhunderts zu Theil zu werden ſchien, wurde in dem Vorhergehenden (vgl. S. 458) beſprochen. Die binäre Zuſammenſetzung der Säuren ließ Lavoiſier ſtark hervortreten: daß ſie alle aus Sauerſtoff einerſeits, aus einem Radical der Säure andererſeits beſtehen, und wo dieſes Radical zuſammengeſetzt war, beſtand es wiederum meiſtens aus zwei Elementen (Kohlenſtoff und Waſſerſtoff). Die Exiſtenz von Säureradicalen, welche aus mehr als zwei Elementen beſtehen, war allerdings von Lavoiſier auch nicht überſehen worden; Anhaltspunkte dafür, ſich bezüglich der Gliederung der Elemente in ihnen auszuſprechen, lagen jedoch damals noch nicht vor, und auf die Betrachtung des Baues ſo complicirter Verbindungen näher einzugehen, war auch damals kein Anlaß gegeben, wo die Feſt-

stellung neuer Ansichten für die einfacher zusammengesetzten das nächste Ziel der Bestrebungen sein mußte, dessen Erreichung noch so viele Schwierigkeiten bot. Bei der Ausarbeitung des Lavoisier'schen Systemes trat, als beachtet wurde daß die meisten Säuren im freien Zustande nur mit Wasser verbunden zu erhalten seien, die binäre Zusammenfügung der Säurehydrate hervor. Für Verbindungen, welche eine größere Zahl von Elementen einschließen, ergab sich danach, von welchen Vorstellungen man ausging und wie man bereits erworbener Erkenntniß der Zusammensetzung neue hinzuzufügen suchte, immer, daß ihr Bau ein binärer sei, ähnlich wie der der zahlreichen, aus der Vereinigung von zwei Elementen resultirenden Verbindungen. Aber auch bei der Abänderung der Lavoisier'schen Lehre über die Zusammensetzung der Säuren und der Salze blieb die Auffassung, die zu diesen Classen von Körpern gehörigen sauerstofffreien Verbindungen seien binär gegliederte. Dem Chlor und dem Jod als dem Sauerstoff analogen Elementen, dann dem Cyan als einem jenen einfachen Körpern vergleichbaren zusammengesetzten stand in solchen Säuren der Wasserstoff, in solchen Salzen das Metall als der zweite Bestandtheil zur Seite. Und selbst in Dulong's Ansichten, so weit wir von ihnen Kenntniß haben, blieb die Annahme der binären Structur intact, so fern auch hier dem Wasserstoff in Säuren und s. g. Säurehydraten, dem Metall in Salzen alles damit Vereinigte als den zweiten Bestandtheil bildend gegenüber gestellt wurde. Es bedarf nicht noch weiterer Ausführung, um klar sein zu lassen, wie die Vorstellung, jede Verbindung setze sich zunächst aus zwei Bestandtheilen zusammen, als eine dem Entwicklungsgang der Chemie ganz entsprechende in sie gekommen und in ihr zu einer fest eingebürgerten geworden war, deren Geltung auch Davy's oben (S. 488) berührte, ohnehin nicht weiter ausgeführte Aeußerungen: gewisse, von allen Anderen als binäre betrachtete Verbindungen seien richtiger als ternäre zu betrachten, nicht mindern konnten.

Die Auffassung, daß alle Verbindungen binäre seien, fand

einen Ausdruck und dann für Viele eine Stütze in der electrochemiſchen Theorie.

S. 432 f. wurde daran erinnert, wie bereits in dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts Wahrnehmungen darüber gemacht waren, daß die Electricität chemiſche Verbindungen zu zerſetzen vermag. Andererſeits lagen frühe ſchon Angaben vor über das Freiwerden von Electricität bei chemiſchen Proceſſen: ſo die 1781 (vgl. S. 196) von Lavoiſier und Laplace gemachten über das Auftreten freier Electricität bei dem Löſen von Metallen in Säuren, bei dem Zerſetzen von kohlenſaurem Kalk mittelſt Schwefelſäure, bei der Verbrennung von Kohlen an der Luft. Solche Wahrnehmungen und Angaben bereiteten die Chemiker für die Aufſtellung und die Annahme von Anſichten vor, welche eine — ſchon vorher, aber in vageſter Weiſe vermuthete — enge Beziehung zwiſchen der chemiſchen Verwandtſchaft und der Electricität zum Gegenſtande hatten. Von beſonderem Einfluſſe hierauf wurden aber noch die Reſultate, zu welchen Volta bei ſeinen Unterſuchungen über die Art der Electricitätserregung kam, für deren Erkenntniß eine von Galvani 1790 gemachte Beobachtung Anlaß gegeben hatte: namentlich was Volta von 1796 an über die Erregung von Electricität durch die Berührung ungleichartiger Körper: verſchiedener Metalle oder Metalle und Flüſſigkeiten, angab, und die Beobachtungen über die eigenthümliche Art der Ausſcheidung der Beſtandtheile ſolcher Verbindungen, welche der zerſetzenden Einwirkung der, durch Volta 1799 entdeckten und 1800 bekannt gewordenen ſ. g. galvaniſchen Säule unterliegen. — Von den Arbeiten, welche dazu beitrugen, daß die Verwandtſchaftserſcheinungen als Wirkungen der Electricität anerkannt wurden, beſpreche ich wiederum nur die vorzugsweiſe wichtig gewordenen.

Als Berzelius und Hiſinger 1803 (vgl. S. 433) ihre „Verſuche, betreffend die Wirkung der electriſchen Säule auf Salze und auf einige von ihren Baſen“*) beſchrieben, zogen ſie

*) Gehlen's Neues allgemeines Journal der Chemie, Bd. I, S. 114.

u. a. auch die nachstehende Schlußfolgerung: die Verbindungen werden durch Electricität in der Art zerlegt, daß Sauerstoff, Säuren und oxydirte Körper sich zu dem positiven Pole, alle brennbaren Körper, Alkalien und Erden sich zu dem negativen Pole begeben; am Natürlichsten erscheine es, diese Art der Zerlegung durch Annahme, daß die Electricität für gewisse Stoffe eine Attraction und gegen andere eine Repulsion ausübe, zu erklären, aber auch diese Erklärung sei eine wenig genügende; nicht frei von erheblichen Einwürfen sei die Vorstellung, daß ein bestimmter Bestandtheil des Wassers durch Eine Electricität gebunden und dann dem entsprechenden Pole zugeführt werde.

Zu bestimmteren Vorstellungen kam H. Davy, dessen electrochemische Arbeiten von 1806 an die Aufmerksamkeit der Chemiker rege machten und den von ihm über die Beziehungen der Electricität zu der chemischen Verwandtschaft geäußerten Ansichten Beachtung sicherten. Zunächst in seiner, 1807 in weiterem Kreise bekannt gewordenen Abhandlung über einige chemische Wirkungen der Electricität*). Davy hatte gleichfalls die zersetzende Einwirkung des electrischen Stromes auf Verbindungen gefunden, die in Wasser gelöst oder, wenn auch nur wenig in dieser Flüssigkeit löslich, damit in Berührung sind, und die Ausscheidung der frei gewordenen Bestandtheile an den entgegengesetzten Polenden der galvanischen Säule; bezüglich seiner Erklärung solcher electrochemischer Zersetzung genügt es, ohne daß ich auf die Einzelnheiten der ersteren hier einzugehen brauchte, Das hervorzuheben, daß er mit Bestimmtheit aussprach, gewisse Bestandtheile der zersetzbaren Verbindungen — der Sauerstoff des Wassers, die Säure in Salzen — werden von dem negativen Polende abgestoßen und von dem positiven angezogen, während andere — der Wasserstoff des Wassers, die Base in Salzen — von dem positiven Polende abgestoßen und von dem negativen angezogen werden. Davy brachte Dies in Zusammen-

*) Gelesen vor der K. Gesellschaft zu London im November 1806; Philosophical Transactions f. 1807, p. 1.

hang damit, wie bei Berührung eines Metalles einerſeits mit alkaliſcher, andererſeits mit ſaurer Flüſſigkeit Electricitätserregung ſtattfinde; der Säure komme negativ-, dem Alkali poſitiv-electriſche Energie zu, und jeder mit einer gewiſſen electriſchen Energie begabte Körper folge bezüglich der Abſtoßung durch gleichnamig und der Anziehung durch ungleichnamig electriſirte Oberflächen den gewöhnlichen Geſetzen der Electricitätslehre. Der entgegengeſetzte electriſche Charakter der Säuren und der Baſen zeige ſich weiter darin, daß bei Berührung eines Metalles mit trockenen Säuren (Oxalſäure, Borſäure o. a.) dieſe negativ-, bei Berührung des Metalles mit trockenen Baſen (Kalk, Strontian u. a.) dieſe poſitiv-electriſch werden; was hierdurch indirect ergeben werde: daß die Säuren und die alkaliſchen Baſen entgegengeſetzte electriſche Energie beſitzen, habe directe Beſtätigung gefunden, ſofern nach der Berührung von Aetzkalk mit kryſtalliſirter Oxalſäure der erſtere ſich poſitiv-, die letztere ſich negativ-electriſch zeige. Auch für die Beſtandtheile des Waſſers habe man einen ſolchen electriſchen Gegenſatz anzunehmen: daß dem Sauerſtoff negativ-, dem Waſſerſtoff poſitiv-electriſche Energie zukomme. Zu der Betrachtung der Beziehungen zwiſchen den electriſchen Energien der Körper und den chemiſchen Verwandtſchaften derſelben übergehend hob Davy zunächſt hervor, daß die chemiſche Anziehung zwiſchen zwei Körpern aufgehoben werden könne, indem man dem einen künſtlich den electriſchen Zuſtand des anderen mittheile (daß Zink z. B. als negatives Polende ſich in der die Kette ſchließenden Flüſſigkeit nicht mit dem electronegativen Sauerſtoff verbinde), oder daß die chemiſche Anziehung umgekehrt vergrößert (Silber z. B. als poſitives Polende zur Vereinigung mit Sauerſtoff befähigt) werden könne. Ferner, daß alle diejenigen Subſtanzen, welche ſich chemiſch verbinden können, ſich gegen einander entgegengeſetzt electriſch verhalten, und ſchon hiernach bei vollkommener Beweglichkeit ihrer Theilchen ſie ſich unter einander anziehen müßten. Wenn auch zur Zeit über die entferntere Urſache der electriſchen Energie oder der Erregung der entgegengeſetzten Electricitäten

durch Contact verſchiedener Körper ſich nicht einmal Etwas vermuthen laſſe, ſo ſei doch die Beziehung der electriſchen Energie zu der chemiſchen Verwandtſchaft genügend klar; und die Frage wird aufgeworfen, ob die erſtere nicht mit der letzteren identiſch und eine weſentliche Eigenſchaft der Materie ſein möge. Wie mit den entgegengeſetzten Electricitäten beladene Körper, welche ſich anziehen und nach der Trennung noch die urſprünglichen Beladungen zeigen, verhalten ſich die in chemiſche Verbindung eingehenden Körper. Zwei Körper, deren Theilchen ſich in den entgegengeſetzten electriſchen Zuſtänden befänden: ſo zwar, daß die der electriſchen Spannung entſprechende Anziehung der ungleichartigen Theilchen größer ſei als der Zuſammenhalt der gleichartigen, müßten ſich mit einander verbinden, mit mehr oder weniger Kraft je nachdem ſich die electriſchen Energien mehr oder weniger ausgleichen; und die Abänderung der Eigenſchaften würde Dem entſprechend ſein. Ungleicher Grad der electriſchen Energie zweier Körper, derſelben dritten Subſtanz von entgegengeſetzter Energie gegenüber, würde den erſteren verſchiedene Anziehungskraft zu der letzteren verleihen, und es ließe ſich hiernach erklären, weßhalb von den erſteren Körpern der mit der ſchwächeren Energie aus ſeiner Verbindung mit der letzteren Subſtanz ausgeſchieden und weggeſtoßen würde. Wie die Wärme die Bildung einer chemiſchen Verbindung einleitet, würde ſich nach dieſen Anſichten leicht erklären laſſen: ſie wäre nicht nur als die freie Bewegung der Theilchen befördernd zu betrachten, ſondern auch als die electriſchen Energien der Körper ſteigernd; bei gewöhnlicher Temperatur ſei die electriſche Spannung zwiſchen ſich berührendem Kupfer und Schwefel nur ſchwach, aber ſie ſteigere ſich bei dem Erhitzen, raſch zunehmend wenn die Temperatur dem Schmelzpunkte des Schwefels ſich nähere, und etwas oberhalb dieſes Punktes würde Verbindung unter Freiwerden von Wärme und Licht eintreten. So habe man ſich auch das Zuſtandekommen der Verbindung von Sauerſtoff und Waſſerſtoff zu Waſſer bei erhöhter Temperatur, ſo das Zuſtandekommen aller Verbrennungserſcheinungen zu denken. Verbind-

ungen, in welchen die Verwandtſchaften der Beſtandtheile ganz ausgeglichen ſeien, verhalten ſich auch electriſch-neutral; Kupfer oder Zink werden durch Berührung mit neutralen Salzen gar nicht electriſch erregt, während alkaliſch reagirende Salze ähnlich wie Baſen, ſauer reagirende ähnlich wie Säuren wirken. — In welcher Weiſe ſich hier Davy noch dafür erklärte, daß Contactwirkungen, und nicht chemiſche, für die Hervorbringung der galvaniſchen Erſcheinungen die primären ſeien, verfolge ich nicht weiter; auch nicht, wie er auf Grund ſeiner Verſuche ſich darüber ausſprach, daß keineswegs bei rein chemiſchen Vorgängen (ſo wie Dies frühere Forſcher angegeben hatten) Electricität frei werde, und daß Körper, welche in Berührung mit einander ſich vor ihrer chemiſchen Vereinigung electriſch erregt zeigen, nach dem Eintreten der letzteren freie Electricität nicht mehr wahrnehmen laſſen.

An ſolchen Vorſtellungen über das Weſen der electrochemiſchen Zerſetzung, der chemiſchen Vereinigung und der verſchiedenen electriſchen Zuſtände der der Verbindung unter einander fähigen Körper hielt H. Davy dann feſt. — So z. B. in ſeiner berühmten Abhandlung über einige neue Erſcheinungen chemiſcher Veränderung, welche durch Electricität bewirkt wird, und namentlich die Zerſetzung der fixen Alkalien *). Für die Erklärung dieſer Zerſetzung hob er hervor, daß die in den fixen Alkalien enthaltenen Metalle ſo wie andere verbrennliche Subſtanzen durch poſitiv-electriſche Oberflächen abgeſtoßen und durch negativ-electriſche angezogen zu werden ſcheinen, während der Sauerſtoff ſich entgegengeſetzt verhalte; der Sauerſtoff, welchem von Natur negative, und die Alkalimetalle, welchen ebenſo poſitive Energie zukomme, bleiben nicht in Verbindung, wenn einer dieſer Körper in einen Zuſtand gebracht werde, welcher dem ihm von Natur zukommenden entgegengeſetzt ſei. Bei der Syntheſe der Alkalien hingegen kommen die natürlichen Energien

*) Geleſen vor der K. Geſellſchaft zu London im November 1807; Philosophical Transactions f. 1808, p. 1.

oder Attractionen unter einander ins Gleichgewicht; bei geringerer Erregung dieſer Energien bei gewöhnlicher Temperatur gehe die Verbindung langſam, bei Steigerung der Energien durch Hitze raſch und wie in anderen ähnlichen Fällen unter Feuererſcheinung vor ſich. — So in ſeinen 1812 veröffentlichten Elements of Chemical Philosophy. Electriſche Effecte, ſagte er hier*), werden durch dieſelben Körper hervorgebracht, wenn dieſe als Maſſen wirken, welche chemiſche Erſcheinungen hervorbringen, wenn die kleinſten Theilchen derſelben auf einander einwirken; es ſei deßhalb nicht unwahrſcheinlich, daß die primäre Urſache jener Effecte und dieſer Erſcheinungen die nämliche ſei, und daß dieſelbe Anordnung der Materie, oder dieſelben anziehenden Kräfte, welche Körper in die Beziehungen von poſitiv- und negativ-electriſch kommen laſſen, d. h. welche machen, daß ſie einander electriſch anziehen und anderen Körpern anziehende Kräfte mittheilen können, auch ihren Theilchen Anziehung zu einander und die Befähigung zu chemiſcher Verbindung verleihen können, wenn dieſelben völlige Freiheit der Bewegung haben. Es ſpreche nicht wenig zu Gunſten dieſer Hypotheſe, daß Wärme, und manchmal Wärme und Licht, aus der Aeußerung ſowohl der electriſch- als der chemiſch-anziehenden Kräfte reſultiren, und daß man für Körper, welche in Berührung mit anderen in dem Verhältniſſe von poſitiv-electriſchen zu dieſen ſtehen, das Vereinigungsvermögen dadurch ſteigern könne, daß man ſie noch ſtärker poſitiv mache, während ſich ihr Vereinigungsvermögen dadurch vernichten laſſe, daß man ſie in einen dem negativ-electriſchen entſprechenden Zuſtand überführe.

Durch Davy wurde der Gedanke zu feſterer Geſtaltung gebracht, daß electriſche und chemiſche Wirkungen auf derſelben Kraft beruhen mögen, und an ſeine Arbeiten und Anſichten knüpfen alle die ſpäter aufgeſtellten Lehren an, nach welchen die chemiſchen Vorgänge nur die Aeußerungen electriſcher Anziehungen ſein ſollen. Was in den S. 500 ff. beſprochenen Arbeiten

*) H. Davy's Collected Works (London 1840), Vol. IV, p. 119.

Davy's über die entgegengeſetzten electriſchen Zuſtände von Körpern geäußert iſt, welche chemiſche Verbindung unter einander eingehen, findet ſich in den ſpäteren electrochemiſchen Theorien in verſchiedener Art weiterer Ausbildung wieder; und als Unterſtützung dieſer Theorien wird dann namentlich geltend gemacht, wie ſich nach ihnen die Wärmeentwickelung und die Feuererſcheinung bei dem Eintreten chemiſcher Verbindung genügend erklären laſſe. Von ſolchen Theorien, welche mehr ſkizzirt oder vollſtändiger ausgearbeitet vorgebracht wurden, kann ich hier diejenigen nicht beſprechen, welche keinen eingreifenden und länger dauernden Einfluß auf die Vorſtellungen der Chemiker ausübten; ſelbſt dann nicht, wenn für kürzere Zeit die Beachtung eine ſo lebhafte war, wie die, welche der von Oerſtedt in ſeiner Anſicht der chemiſchen Naturgeſetze, durch die neueren Entdeckungen gewonnen, (1812) aufgeſtellten zu Theil wurde. Aber über Berzelius' electrochemiſche Theorie, und wie ſie ſich entwickelte, habe ich etwas ausführlicher zu berichten. Vorauszuſchicken habe ich jedoch einige Angaben darüber, wie man die Verbrennungserſcheinungen gegen das Ende des vorigen und im Anfange dieſes Jahrhunderts erklären zu können glaubte.

Lavoiſier hatte das, ſolche Erſcheinungen bedingende Freiwerden von Wärme als darauf beruhend betrachtet, daß die latente Wärme, durch welche das wägbare Subſtrat des Sauerſtoffgaſes in den gasförmigen Zuſtand gebracht ſei, bei dem Eingehen des Sauerſtoffs in Verbindungen ganz oder theilweiſe ausgeſchieden werde. Daß in dem Anfange dieſes Jahrhunderts feſtgeſtellt und anerkannt war, auch bei Abweſenheit des Sauerſtoffs können Verbrennungserſcheinungen ſtatthaben, wurde S. 303 erinnert; und ſchon damit war die Lavoiſier'ſche Erklärung dieſer Erſcheinungen nicht mehr haltbar, welche man außerdem bald auch für ſolche Fälle, in denen ein ſtarrer Körper in Sauerſtoffgas zu einer gasförmigen Verbindung verbrennt, als nicht genügend betrachtete. Eine andere Vorſtellung über die Urſache der Wärmeentwickelung bei der chemiſchen Verbindung, welche ſchon 1778 von Crawford dargelegt und von

Vielen als eine ganz zureichende angeſehen worden war: die Wärmecapacität der Verbindung ſei dann kleiner als die Summe der Wärmecapacitäten der ſich vereinigenden Subſtanzen, erwies ſich gleichfalls als unrichtig, ſobald die ſpecifiſche Wärme zuſammengeſetzterer und einfacherer Körper etwas genauer ermittelt war. — Andererſeits war bereits 1788 von Wilcke, dann wieder 1807 von Grotthuß die Anſicht angedeutet oder ausgeſprochen worden, die Feuererſcheinung beruhe auf der Ausgleichung der entgegengeſetzten Electricitäten, deren eine der Sauerſtoff, deren andere der verbrennende Körper gebunden halte. H. Davy's Arbeiten, welche S. 433 und 500 ff. beſprochen wurden, ließen jetzt Beziehungen zwiſchen den electriſchen und den chemiſchen Kräften klarer und beſtimmter, als Dies bis dahin der Fall geweſen war, hervortreten und beachten. Davy ſelbſt, welcher ſich ſchon früher gegen die Annahme eines beſonderen Wärmeſtoffes und dafür ausgeſprochen hatte, daß die Wärmeerſcheinungen auf Bewegung der kleinſten Theilchen der Körper zurückzuführen ſeien, erklärte 1812*) das Freiwerden von Wärme und Licht als wahrſcheinlich ganz allgemein bei der Einwirkung ſolcher Subſtanzen, welchen ſehr ſtarke chemiſche Anziehungen oder verſchiedene electriſche Beziehungen zukommen, eintretend, wo eine intenſive und heftige Bewegung den kleinſten Theilchen dieſer Körper mitgetheilt werden könne.

Aber es war ganz hauptſächlich Berzelius, welcher die Anſicht faſt allgemein anerkannt werden ließ, daß die Verbrennung und die Bildung eigentlicher chemiſcher Verbindungen überhaupt weſentlich auf der Ausgleichung der entgegengeſetzten Electricitäten beruhe. — Er äußerte bereits 1811**) bei Beſprechung der Verbrennung des Kupfers in Schwefeldampf, die Feuererſcheinung möge auf einer electrochemiſchen Entladung beruhen. In demſelben Jahre noch***) entwickelte er etwas

*) Elements of Chemical Philosophy (Collected Works, Vol. IV, p. 166).

**) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XXXVII, S. 280.

***) Daſelbſt, Bd. XXXVIII, S. 189.

eingehender die Anſicht, daß die Fenererſcheinung bei der Verbrennung und die Wärmeentwickelung bei der Bildung chemiſcher Verbindungen überhaupt ganz dieſelbe Urſache habe, wie die Feuererſcheinung und die Wärmeentwickelung zwiſchen den Polenden einer mächtigen galvaniſchen Batterie. Nach den Kenntniſſen, die man bereits über die Electricität als ein chemiſches Agens beſitze, laſſe ſich nicht mehr ein chemiſcher Vorgang denken, der nicht auch zugleich ein electriſcher ſei; Davy habe gezeigt, daß zwei, mit Verwandtſchaft zu einander begabte Körper bei der Berührung, d. h. unmittelbar vor der Verbindung entgegengeſetzte Electricitäten zeigen, und zwar um ſo deutlicher, je größer die gegenſeitige Verwandtſchaft zwiſchen jenen Körpern ſei; Dies, und was man über die electrochemiſchen Zerlegungen kenne, gebe den klarſten Beweis dafür ab, daß jede Verbindungs- oder Zerſetzungserſcheinung ein electrochemiſcher Vorgang ſein müſſe. Darüber aber wiſſe man Nichts, was die Electricität ſei, wie ſie den Körpern innewohne und das chemiſche Verhalten derſelben beſtimme; und durch die Speculationen von Männern, welche ohne hinreichende experimentale Kenntniß mit großer Beſtimmtheit darüber urtheilen, werde man vielleicht mehr irre geführt als aufgeklärt.

Solchen Körpern, welche der chemiſchen Vereinigung unter einander fähig ſind, kommen nach dieſer Auffaſſung, mindeſtens vor dem Eintreten der Verbindung, entgegengeſetzte electriſche Eigenſchaften zu. Welche Körper ſollen nun als mit poſitiver, welche als mit negativer Electricität beladen angeſehen werden? Wenn Berzelius 1803 (vgl. S. 499 f.) die zerſetzenden Wirkungen der Electricität als möglicherweiſe auf einer Attraction der letzteren für gewiſſe Stoffe, einer Repulſion für andere beruhend betrachtet hatte, ſo war doch damals von ihm Nichts darüber geſagt worden, welche Körper man als in einer beſtimmten Beziehung zu der einen, welche als in ſolcher Beziehung zu der anderen Electricität ſtehend anzuſehen habe. Weiter entwickelt waren hierüber die Anſichten, welche H. Davy von 1806 an darlegte; ich habe S. 500 ff. darüber berichtet, wie

und auf welche Gründe hin er einzelnen Körpern — dem Sauerſtoff und den Säuren z. B. — negativ-, anderen — dem Waſſerſtoff und den Baſen z. B. — poſitiv-electriſche Energie als zukommend betrachtete. Aber eine entgegengeſetzte Vorſtellung hierüber hielt Berzelius dann während mehrerer Jahre für zuläſſig oder ſelbſt für wahrſcheinlicher, indem er da den electriſchen Charakter jedes der Beſtandtheile ſolcher Verbindungen, die durch den galvaniſchen Strom zerſetzbar ſind, als übereinſtimmend mit dem des Poles anſah, an welchem der betreffende Beſtandtheil bei ſolcher Zerſetzung frei wird. So z. B. in einer der früheſten Mittheilungen über ſeine, die Regelmäßigkeiten in der quantitativen Zuſammenſetzung von Verbindungen betreffenden Forſchungen, als er — 1810*) — ankündigte: wenn zwei oxydirte Körper, z. B. eine Säure und eine Baſe, neutrale Verbindungen eingehen können, ſo enthalte derjenige der beiden Körper, welcher ſich in der galvaniſchen Kette nach dem poſitiven Pole begebe, entweder 2- oder 3-, 4-, 5-, 6- . . . mal ſo viel Sauerſtoff, als der andere Körper, welcher nach dem negativen Pole hinſtrebe; Berzelius nannte damals die Körper, welche an dem poſitiven reſp. negativen Pol ausgeſchieden werden, poſitive reſp. negative, Dem entgegen, wie Davy den electriſchen Zuſtand der Körper, auch je nach der Ausſcheidung derſelben an dem einen oder dem anderen Polende, aufgefaßt hatte, wonach die am poſitiven Pole frei werdenden Körper als negative u. ſ. w. zu bezeichnen wären. Wenn Berzelius es 1811**) als noch unentſchieden anſah, ob die letztere oder die erſtere Bezeichnung die richtigere ſei, behielt er doch damals und in den folgenden Jahren die von ihm 1810 angewendete bei: ſo 1811 in ſeinem Verſuch einer chemiſchen Nomenclatur***) und

*) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XXXVII, S. 217.

**) Daſelbſt, Bd. XXXVIII, S. 178.

***) Journal de physique, T. LXXIII, p. 257, wo er electropoſitive Körper als diejenigen definirt, welche bei der electrochemiſchen Zerſetzung ihrer Verbindungen ſich am poſitiven Polende ausſcheiden, und electronegative Körper entſprechend. Allerdings läßt er auch hier, p. 277 ss.,

in demſelben Jahr*) und in dem folgenden**) in den Fortſetzungen ſeiner Unterſuchungen über die beſtimmten und einfachen Verhältniſſe, nach welchen die Beſtandtheile der unorganiſchen Natur mit einander verbunden ſind; und 1812***) meinte er noch, wenn man die an dem poſitiven Pole ſich ausſcheidenden Körper poſitive nenne, obgleich ſie bei Berührung mit anderen negative Electricität zeigen, ſo entſpreche Dies ganz Dem, daß man den dem Nordende der Magnetnadel einwohnenden Magnetismus Nord-Magnetismus nenne, obgleich derſelbe dem in dem Nordpol der Erde enthaltenen entgegengeſetzt ſei. Erſt 1813†) vertauſchte Berzelius die von ihm bis dahin gebrauchte Bezeichnungsweiſe, welche Körper electropoſitive und welche electronegative zu nennen ſeien, mit der von Davy eingeführten, und in Uebereinſtimmung mit der letzteren drückte er ſich dann immer ſo aus, wie uns Dies jetzt noch bei der Unterſcheidung ſ. g. poſitiver und negativer Beſtandtheile von Verbindungen geläufig iſt.

Berzelius veröffentlichte 1812††) einen Aufſatz zur Rechtfertigung der Anſichten, auf welchen die ſyſtematiſche Aufſtellung der Körper in ſeinem Verſuch einer chemiſchen Nomenclatur beruhte, und hier handelte er zunächſt von den Beziehungen zwiſchen der Electricität und der Verwandtſchaft und gab er an, was er ſelbſt als Grundzüge einer electrochemiſchen Theorie ankündigte. Das ſchon früher (vgl. S. 506 f.) dafür Vorgebrachte, daß chemiſche Vorgänge weſentlich electriſche ſeien und daß chemiſche Verbindung auf der Ausgleichung der den

wo er ſeine Anſchauungsweiſe rechtfertigt aber auch die Möglichkeit, daß die Bezeichnungen umzutauſchen ſeien wie Dies von den Meiſten geſchehe, anerkennt, es dahingeſtellt, was das Richtige ſei.

*) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XXXVIII, namentlich S. 189 ff.

**) Daſelbſt, Bd. XL, wo z. B. S. 330 der Sauerſtoff der einzige abſolut electropoſitive Körper in der ganzen Natur genannt wird.

***) Schweigger's Journal für Chemie und Phyſik, Bd. VI, S. 128.

†) Vgl. Berzelius' Bemerkung in Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XLVIII, S. 336 f. (1814).

††) Schweigger's Journal für Chemie und Phyſik, Bd. VI, S. 119.

zuſammentretenden Subſtanzen zukommenden Electricitäten beruhe, chemiſche Zerſetzung von dem Wiederzutreten dieſer Electricitäten an die frei werdenden Subſtanzen begleitet ſei, findet ſich hier wieder und erweitert dargelegt; hervorgehoben wurde, daß derſelbe Körper (Schwefel z. B.) ſich gegen Einen Körper (Sauerſtoff) electropoſitiv (ich brauche die von Berzelius ſelbſt ſpäter angenommene Bezeichnungsweiſe), gegen andere (Metalle) electronegativ verhalten könne; begründet wurde die Anordnung der verſchiedenen Elemente in Gruppen, je nach dem Verhalten der erſteren und ihrer Sauerſtoffverbindungen zu dem Sauerſtoff, welcher als der abſolut negativ-electriſche Körper betrachtet wurde, und unter einander. Auf die in dieſer Abhandlung enthaltenen Einzelnheiten gehe ich hier nicht ein, auch nicht auf das von Berzelius 1813*) Dargelegte, wo zur Charakteriſirung des Unterſchiedes zwiſchen einem Aggregate gleichartiger Atome und einer chemiſchen Verbindung ungleichartiger Atome hervorgehoben wurde, daß in dem letzteren Falle auf Grund der ſpecifiſchen Polarität der heterogenen Atome bei der Vereinigung derſelben eine electriſche Entladung vor ſich gehe, wie ſie bei dem Zuſammentreten homogener Atome nicht ſtatthaben könne. Eben ſo wenig beſpreche ich hier das Vorſchreiten in dem Verſuche, die Stellen der einzelnen Elemente in der electrochemiſchen Reihe zu ermitteln. Vielmehr gehe ich ſogleich zu der Berichterſtattung über, wie Berzelius 1818 die electrochemiſche Theorie in derjenigen Form aufſtellte, in welcher dieſe Theorie ſo lange gegolten hat; vorher nur noch daran erinnernd, daß Schweigger von 1812 an die Anſicht entwickelte, die von ihm als die verſchiedenen Arten wägbarer Materie zuſammenſetzend angenommenen kryſtalliſch geformten Theilchen enthalten an ihren Polen die entgegengeſetzten Electricitäten.

In dieſer Form lehrte Berzelius die electrochemiſche Theorie in dem Werke kennen, deſſen Wichtigkeit uns ſchon

*) Nicholſon's Journal of Natural Philosophy etc., Vol. XXXIV, p. 154; vgl. Thomſon's Annals of Philosophy, Vol. II, p. 446.

wiederholt zur Bezugnahme auf ſeinen Inhalt Veranlaſſung gegeben hat: in ſeinem Verſuch über die Theorie der chemiſchen Proportionen und über die chemiſchen Wirkungen der Electricität (vgl. S. 332 f.). Ausführlich zeigte er hier, daß die früher für die Entwickelung von Wärme bei chemiſchen Verbindungen und namentlich für die Feuererſcheinung bei dem Verbrennen gegebenen Erklärungen (vgl. S. 505 f.) ungenügende ſind; ausführlich legte er dar, was dafür ſpreche, daß dieſe Vorgänge auf der Ausgleichung der entgegengeſetzten Electricitäten beruhen. — Für das kleinſte Theilchen jedes Körpers nahm er jetzt an, daß es an entgegengeſetzten Stellen die entgegengeſetzten Electricitäten enthalte, doch im Allgemeinen nicht beide in gleicher Menge, ſondern die poſitive oder die negative vorwaltend; und nach dem anzunehmenden Grade des Vorwaltens der einen oder der anderen Electricität wurden die Elemente in eine von dem Sauerſtoff als electronegativſtem bis zu dem Kalium als electropoſitivſtem gehende Reihe geſtellt. Aber zum Zwecke der Erklärung chemiſcher Vorgänge wurden außer dem Verhältniſſe der entgegengeſetzten Electricitäten an den Polen der Atome eines Elementes auch die Verhältniſſe der Electricitätsmengen an den Polen der Atome verſchiedener Elemente in Betracht gezogen und ſo, daß ſie jenen Vorgängen entſprechen, angenommen: z. B. neben Dem, daß an einem Bleiatome die poſitive, an einem Schwefel- und mehr noch an einem Sauerſtoffatome die negative Electricität überwiege, auch, daß dabei doch der poſitive Pol des Schwefelatomes eine größere Menge der negativen Electricität des Sauerſtoffatomes zu neutraliſiren vermöge, als der poſitive Pol des Bleiatomes; und weiter noch wurde vorausgeſetzt, daß die Mengen der in gewiſſem Verhältniß an den Polen des Atomes eines Elementes vorhandenen Electricitäten mit der Temperatur ſich ändernde ſeien. — Wie für die Elemente wurden auch für die Verbindungen ganz beſtimmte electrochemiſche Verhältniſſe: Vorherrſchen Einer Electricität an einer Stelle des zuſammengeſetzten Atomes u. ſ. w., angenommen. Mit welcher Art des Verhaltens (ob als Säure oder als Baſe z. B.)

und mit welcher Verwandtſchaftskraft die Verbindungen ausgeſtattet ſeien, wurde als dadurch bedingt betrachtet, welche Electricitäten an den kleinſten Theilchen vorherrſchend und welche Mengen von Electricität an denſelben noch unausgeglichen ſeien. Wenn Zirkonerde, Chromoxyd u. a. nach dem Glühen eine viel geringere Befähigung zur Vereinigung mit Säuren zeigen, als vor dem Glühen, ſo weiſe Dies darauf hin, daß die Elemente jener Oxyde ſich nach verſchiedenen Graden der Innigkeit, d. i. mit vollſtändigerer oder weniger vollſtändiger Ausgleichung der entgegengeſetzten Electricitäten zu verbinden vermögen. Bei der Zerſetzung von Verbindungen müſſen die zur Ausſcheidung gebrachten Beſtandtheile die ihnen für den freien Zuſtand derſelben zukommenden Electricitäten wieder annehmen: ſie erhalten ſie zugeführt bei electrochemiſchen Zerſetzungen, wo die auf die Verbindungen einwirkenden Electricitäten dann nicht mehr wahrnehmbar ſind, oder in der Art, daß ein zerſetzender Körper von ſeiner vorwaltenden Electricität an den frei werdenden abgiebt, oder bei der zerſetzenden Einwirkung der Wärme. — Seien dieſe Vermuthungen über die Beziehungen der Körper zu der Electricität richtig, ſo ſei Das, was man chemiſche Verwandtſchaft nenne, mit allen ſeinen Abänderungen nichts Anderes, als die Wirkung der electriſchen Polarität der kleinſten Theilchen der Körper, und die Electricität die erſte Urſache aller chemiſchen Wirkungen; und verſchiedene Verwandtſchaftsgrade ſeien lediglich verſchiedene Intenſitäten der electrochemiſchen Polariſation. Aber von den eigentlichen chemiſchen Verbindungen ſeien die Auflöſungen weſentlich verſchieden, ſofern bei den letzteren electrochemiſche Neutraliſation nicht ſtatthabe, und die Bildung jener Verbindungen und die der Auflöſungen ſeien keineswegs etwa nur als verſchiedene Grade eines und desſelben Vorganges zu betrachten; die Auflöſung beruhe wahrſcheinlich auf einer ſpecifiſchen Verwandtſchaft zwiſchen dem Löſungsmittel und dem aufzulöſenden Körper.

So war die Theorie beſchaffen, aus welcher Berzelius in dem jetzt beſprochenen Werke namentlich auch Das mit Sicher-

heit ſolgern zu können glaubte, daß jede chemiſche Verbindung, und jeder ihrer Beſtandtheile in dem Falle daß er noch zuſammengeſetzt ſei, binäre Gliederung haben müſſe. Daraus, daß alle chemiſchen Vereinigungen auf der Ausgleichung poſitiver und negativer Electricität beruhen, ergebe ſich — ſofern es keine dritte Electricität gebe —, daß jede Verbindung, wie viele Elemente ſie auch in ſich enthalte, aus einem electropoſitiven und einem electronegativen Beſtandtheile zuſammengeſetzt ſein müſſe. Was ſchon vorher für die Verbindungen angenommen worden war (vgl. S. 496 ff.): daß ſie binär gegliederte Zuſammenſetzung haben, erhielt jetzt eine theoretiſche Unterſtützung, und Etwas wie ein Beweis dafür wurde gegeben, daß eine andere Art des Zuſammengeſetztſeins unmöglich exiſtiren könne; es wurde zu einer Lehre, an welcher als einer ſundamentalen Berzelius unverbrüchlich feſthielt.

Bei der Aufſtellung der electrochemiſchen Theorie ſchien Berzelius kaum daran zu glauben, daß ihr, ſo wie er ſie gab, während längerer Zeit in der Wiſſenſchaft Geltung zukommen werde. Er habe, ſagte er in der Einleitung zu ſeiner Schrift über die Theorie der chemiſchen Proportionen, den Verſuch gemacht, das Phänomen des Feuers von demſelben Princip abzuleiten, wodurch es bei der electriſchen Entzündung und bei dem Blitze hervorgebracht werde; er habe an die Stelle nicht mehr ausreichender Hypotheſen eine andere geſetzt, die für jetzt mit den erlangten Erfahrungen übereinſtimme, vielleicht aber in Kurzem mit einer erweiterten Erfahrung nicht mehr im Einklange ſtehen und dann das Schickſal der erſteren haben werde. — Dieſe electrochemiſche Theorie erhielt ſich indeſſen länger; über zwanzig Jahre war ſie die von weitaus den Meiſten angenommene. Sie war unter Beachtung Deſſen, was damals an experimentaler Erkenntniß erlangt war, ſo ausgedacht, daß ſie ſich mit allem Dieſem in Uebereinſtimmung fand; den damals bekannten chemiſchen Thatſachen entſprach ſie um ſo beſſer, als ſie weſentlich aus dieſen Thatſachen abgeleitet war und gerade deßhalb für ſie mehr einen als paſſend betrachteten Ausdruck

als eine eigentliche Erklärung gewährte. Für allgemeinere Angaben, bezüglich des ähnlichen oder unähnlichen Verhaltens von Körpern u. a., bot sie Bezeichnungen, welche für die Chemiker bequem waren, sobald sie überall in demselben Sinn angewendet und verstanden wurden, und welche um Dessen willen jetzt noch gebraucht werden. Gehalten durch Berzelius' wohlbegründete Autorität, von ihm angewendet in den Schriften, welche den Anfänger in gründlichere Bekanntschaft mit unserer Wissenschaft einführten und dem Vorgeschrittenen so oft wichtige neue Untersuchungen zur Kenntniß brachten, gewann diese Theorie rasch Boden und erhielt sie ihn sich längere Zeit. Darüber, wie Dies der Fall war, legen fast alle chemische Publicationen aus dem dritten und vierten Decennium unseres Jahrhunderts Zeugniß ab. Ich will hier nur daran erinnern, wie der Chemiker, welcher später an der Bekämpfung der electrochemischen Theorie so großen Antheil hatte: wie Dumas 1828 in dem I. Bande seines Lehrbuches der angewandten Chemie Berzelius' electrochemischer Theorie gedachte: die Einfachheit dieser Betrachtungsweise verdiene alle Aufmerksamkeit, namentlich wenn man bedenke, daß sie seit ihrer Aufstellung den Beifall aller Chemiker Europa's erhalten habe; und darauf, wie derselbe Forscher sich noch einige Jahre später als Anhänger dieser Theorie bekannte, habe ich in dem Abschnitte zurückzukommen, in welchem ich über die Entwickelung der organischen Chemie berichten werde. Der Einfluß des Beharrungsvermögens, welches für einmal recipirte Vorstellungen sich immer geltend macht, übte dann auch seine Wirkung für die Beibehaltung der Berzelius'schen electrochemischen Theorie aus; namentlich als Thatsachen bekannt wurden, welche zu dieser Theorie nicht mehr stimmten. Bei Berzelius erwies sich als zutreffend, was er selbst bei der Aufstellung dieser Theorie darüber gesagt hatte (vgl. S. 314), wie die Gewohnheit von der Richtigkeit einer Ansicht überzeugt sein, die Schwächen derselben nicht erkennen und die Gegenbeweise nicht würdigen lasse.

Bis gegen die Mitte des vierten Decenniums unseres Jahr-

hunderts waren auf dem Gebiete der Phyſik, wie ſich auch die Electricitätslehre anders geſtaltet hatte, doch kaum ſolche Thatſachen allgemein anerkannt, welche zu der Verwerfung der electrochemiſchen Theorie Berzelius' Veranlaſſung gegeben hätten. Auf dem Gebiete der Chemie waren vorzugsweiſe ſolche neue Thatſachen gefunden worden, die den ſchon früher bekannten in gewiſſem Grade analog waren und deßhalb die Anwendbarkeit jener Theorie eher erweitert als beſchränkt erſcheinen ließen; was von neueren, bisher von ihm beſtrittenen Betrachtungsweiſen durch Berzelius nach 1818 anerkannt wurde, ließ ſich gleichfalls ungezwungen mit den Grundgedanken der electrochemiſchen Theorie in Uebereinſtimmung bringen; über Einzelnes, was zu ihr weniger gut ſtimmte, ging man hinaus und beruhigte ſich, wo nöthig, dabei, daß bei einer gründlichen Reviſion der electrochemiſchen Theorie — welche immerfort dem früheren, 1818 durch Berzelius verſuchten Entwurfe derſelben entſprechend gelehrt wurde — die Haupttheile derſelben ſtehen bleiben, untergeordnete Punkte in einer den Fortſchritten des Wiſſens genügenden Weiſe ſich verbeſſern laſſen mögen. — So feſt war das Vertrauen auf die Richtigkeit dieſer Theorie allmälig geworden, daß es ſelbſt durch die Erkenntniß widerſprechender phyſikaliſcher Thatſachen nicht erheblich geſtört wurde. Zu der electrochemiſchen Theorie, wie ſie durch Berzelius aufgeſtellt war, und ſpeciell zu der Lehre, daß bei den mit ungleichen Verwandtſchaftsgrößen ſtatthabenden Vereinigungen verſchiedener Subſtanzen ungleich große Mengen der entgegengeſetzten Electricitäten zur Ausgleichung kommen und dieſe den Subſtanzen bei dem Wiederfreiwerden reſtituirt werden müſſen, — dazu paßte gar nicht die 1834 (vgl. S. 434 f.) bekannt gewordene Entdeckung Faraday's, daß dieſelbe Menge ſtrömender Electricität äquivalente Mengen verſchiedener Verbindungen zerſetzt, wenn gleich dieſe als mit ſehr ungleichen Verwandtſchaftsgrößen gebildet betrachtet werden. Wie Berzelius ſelbſt dieſen Widerſpruch als einen erheblichen anſah, Das beweiſen die, eigentlich doch die Richtigkeit der Faraday'ſchen Entdeckung anzweifelnden Be-

merkungen, welche er 1835 und 1836*) machte. Doch nur selten findet man nachher diesen Widerspruch hervorgehoben, in der Zeit, in welcher die ältere electrochemische Theorie ungeändert noch gelehrt und von Vielen noch an sie geglaubt wurde. — Aber gegen 1840 bereitete sich die Bestreitung der electrochemischen Ansichten von anderer Seite her vor: chemische Thatsachen wurden aufgefunden oder besser als früher beachtet, welche mehr und mehr als unverträglich damit erschienen, daß das Qualitative der Elemente, wie Dieses in der Angabe des electrochemischen Charakters derselben seinen Ausdruck finde, in solcher Weise bedingend sei für das chemische Verhalten der Verbindungen und den Antheil, welchen die Elemente an dem Aufbau derselben haben, wie Dies nach der electrochemischen Theorie angenommen wurde und nothwendig anzunehmen wäre. Immer zahlreicher und gewichtiger wurden die Zeugnisse, welche die experimentale Forschung auf dem chemischen Gebiete als gegen die Lehren der electrochemischen Theorie sprechend auffand und vorführte, und Berzelius' Autorität vermochte diese Theorie nicht mehr aufrecht zu erhalten, seines unablässigen Bestrebens ungeachtet, für die neuen Thatsachen eine doch mit den bisherigen Vorstellungen bis zu einem gewissen Grad in Einklang stehende Deutung zu finden.

So verlor diese Theorie den Einfluß, welchen sie während längerer Zeit auf die Auffassungen in unserer Wissenschaft ausgeübt hatte: einen Einfluß, welcher ein so tief eingreifender war, daß eine ausführlichere Berichterstattung über diese Berzelius'sche electrochemische Theorie hier gegeben werden mußte, und welcher anderen electrochemischen Theorien niemals zu Theil geworden ist, die nach der ersteren und mehr oder weniger von ihr abweichend — durch Ampère, Fechner, L. Gmelin u. A. — aufgestellt wurden und als weniger zu Geltung gekommene hier nicht besprochen werden können.

*) In seinem Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, XV. Jahrgang (für 1834), S. 34 ff. und XVI. Jahrgang (für 1835), S. 33 f.

Die Beſtreitung und Beſeitigung der electrochemiſchen Theorie Berzelius' war verknüpft mit wichtigen Erweiterungen der Kenntniſſe über organiſche Verbindungen; ich habe darüber ſpäter eingehend zu berichten, zuvor jedoch darzulegen, wie bis dahin ſich die Kenntniſſe und Anſichten über ſolche Verbindungen im Allgemeinen entwickelt hatten.

Entwickelung der Kenntniſſe und Anſichten über organiſche Verbindungen im Allgemeinen bis gegen 1840.

In den vorhergehenden Abſchnitten habe ich die Aufſtellung allgemeinerer Lehren, die Geſtaltung umfaſſenderer Anſichten beſprochen, für welche hauptſächlich Unterſuchungen über ſolche Verbindungen in Betracht kamen, die der unorganiſchen Chemie zugetheilt wurden; und auch bei der Erinnerung an einzelne vorzugsweiſe wichtige Entdeckungen und Arbeiten hatte ich mich zuletzt auf Angaben bezüglich ſolcher Körper beſchränkt. Neben der allmälig vorſchreitenden Bekanntſchaft mit dieſen Subſtanzen kam aber auch die mit einer anderen Claſſe von Verbindungen vorwärts, die als organiſche bezeichnet wurden und die man im Großen und Ganzen von den erſteren unterſchied, wenn gleich die Grenzen, die man zwiſchen den beiden Abtheilungen ziehen zu ſollen glaubte, unſicher waren und häufiger und erheblicher Verrückung unterlagen. Einen Ueberblick darüber, wie die Kenntniſſe und Anſichten über die Zuſammenſetzung und die Conſtitution der organiſchen Verbindungen ſich bis gegen 1840 hin entwickelten, haben wir jetzt zu gewinnen, um dann betrachten zu können, wie, weſentlich unter Bezugnahme auf das für ſolche Verbindungen zu Erkennende, bisher geltende Lehren beſtritten und neue aufgeſtellt wurden. Auf Angaben über die Ausbildung der organiſchen Chemie im Allgemeinen habe ich mich jedoch in dieſem Abſchnitte zu beſchränken, und auf die Darlegung derjenigen Anſichten über das Charakteriſtiſche und über die Conſtitution der ihr zugehörigen Subſtanzen, welche

von vorzugsweiſem und umfaſſenderem Einfluſſe waren; von Unterſuchungen über einzelne Gegenſtände kann ich hier nur ſolche beſprechen, welche durch die aus ihnen abgeleiteten Folgerungen in dieſer Beziehung von beſonderer Bedeutung geweſen ſind.

Die Aufſtellung zweier großer Claſſen chemiſcher Verbindungen: unorganiſcher und organiſcher, ging zunächſt daraus hervor, daß man für die Eintheilung der von der Chemie zu unterſuchenden Körper beachtete, welchem der drei Naturreiche ſie entſtammen. Die Vorkommniſſe des Mineralreiches und die aus ihnen durch chemiſche Veränderung zu erhaltenden Subſtanzen unterſchied man von den Subſtanzen, welche in Pflanzen und in Thieren vorkommen oder aus ſolchen Körpern durch Abänderung der Zuſammenſetzung hervorgehen können; jetzt noch erinnert der an Stelle der Bezeichnung „unorganiſche Chemie“ manchmal gebrauchte Ausdruck „Mineralchemie“ an jene Unterſcheidung. Die Anwendung dieſes Claſſificationsprincips ließ ſchon frühe viele Subſtanzen, die wir jetzt als entweder der unorganiſchen oder als der organiſchen Chemie zugehörig betrachten, einer und derſelben Abtheilung zuweiſen; aber auf Grund desſelben Princips ſtellten ſich doch auch einzelne Körper mit anderen ihnen ſehr unähnlichen in Eine Abtheilung zuſammen: ſo wenn Lemery in der zweiten Hälfte des ſiebenzehnten Jahrhunderts nicht bloß den Bernſtein ſondern auch die Deſtillationsproducte desſelben der Mineralchemie, nicht bloß den Weinſtein ſondern auch das durch Glühen desſelben zu erhaltende Alkali und Salze des letzteren der Pflanzenchemie zutheilte u. ſ. w. — Der Unterſcheidung der Verbindungen danach, welchem unter den verſchiedenen Naturreichen ſie oder die ſie liefernden Körper angehören, geſellte ſich bald noch die nach der ungleichen Zuſammenſetzung hinzu. Gleichfalls in der zweiten Hälfte des ſiebenzehnten Jahrhunderts beſprach Becher, daß die Elemente zwar in allen Naturreichen dieſelben ſeien, aber in einfacherer Weiſe zu mineraliſchen, in complicirterer zu vegetabiliſchen und

animaliſchen Subſtanzen vereinigt. Ganz im Anfange des vorigen Jahrhunderts lehrte Stahl, in der Zuſammenſetzung der beiden letzteren Arten von Subſtanzen herrſche das wäſſerige und das brennbare Element vor, und S. 48 hatte ich bereits daran zu erinnern, daß er in ſolchen Körpern, wie wir ſie jetzt als organiſche bezeichnen, einen Gehalt an Phlogiſton als nothwendig betrachtete und daß Das, was er unter dieſer Benennung ſich als in Verbindungen eingehend dachte, mehrfach dem Kohlenſtoff entſpricht, ohne daß man jedoch ſein Phlogiſton und unſeren Kohlenſtoff als weſentlich Dasſelbe bedeutend betrachten dürfte. Wie greifen gleichſam dieſe ſo früh und ſo undeutlich geäußerten Anſichten ſpäter beſtimmt bezüglich der Zuſammenſetzung der organiſchen Subſtanzen ausgeſprochenen vor; wie auch Stahl's Hervorhebung der bis dahin noch nicht überwundenen Schwierigkeit, das frei gemachte Princip der Brennbarkeit durch chemiſche Hülfsmittel mit Waſſer wieder zu einer ſolchen Subſtanz, einer öligen z. B., zu verbinden, der ſpäteren Unterſcheidung der organiſchen Verbindungen von den unorganiſchen darauf hin, daß nur die letzteren und nicht die erſteren ſich künſtlich aus ihren Elementen zuſammenſetzen laſſen. Und auch für die uns jetzt geläufige Bezeichnung: organiſche Subſtanzen finden ſich die Anfänge ihres Aufkommens ſchon in dem vorigen Jahrhundert; um 1780 unterſchied Macquer die mineraliſchen Subſtanzen von den organiſirten, nämlich den vegetabiliſchen und animaliſchen, nahe zu derſelben Zeit, wo Bergman an den Gegenſatz der organiſirten und der nicht organiſirten Körper unter Bezeichnung derſelben als organiſcher und unorganiſcher auch die Unterſcheidung der zu der einen und zu der anderen Art gehörigen Verbindungen anknüpfte.

Eine große Zahl eigenthümlicher Verbindungen: in Pflanzen und Thieren vorkommender oder aus ſolchen Verbindungen durch chemiſche Umwandlung zu erhaltender, war bis zu dem Sturze der Phlogiſtontheorie bekannt geworden; unter ſolchen, welche nach gemeinſamen Eigenſchaften als Glieder derſelben Art

zu betrachten seien, namentlich viele Säuren — ich habe S. 80 des Verdienstes Scheele's gedacht, daß er zuerst ersehen ließ, wie vielerlei Säuren in Pflanzen und Thieren zu finden und wie einzelne derselben und ähnliche künstlich darstellbar sind. Nach der Reform des chemischen Systemes durch Lavoisier verblieb der Wissenschaft, was auch in dieser Richtung durch experimentale Forschungen erlangt war; aber aufgegeben wurden die bisherigen Vorstellungen über die Zusammensetzung der uns jetzt beschäftigenden Substanzen: daß sie Phlogiston oder in welcher Form sie das Phlogiston mit etwas Anderem zu einem näheren Bestandtheile vereinigt enthalten, und als Elemente wurden auch in ihnen jetzt dieselben unzerlegbaren Körper nachgewiesen, welche wir noch als sie zusammensetzend anerkennen.

Lavoisier — er hat seine Ansichten am Ausführlichsten in seinem Traité de chimie (1789) dargelegt — unterschied von den mineralischen Substanzen die vegetabilischen und die animalischen, ohne indessen die beiden letzteren als Einer besonderen Abtheilung der Chemie zugehörig zusammenzufassen (mir wenigstens ist davon, daß er es gethan habe, Nichts bekannt und ich weiß auch nicht, wo er, wie noch neuerlich behauptet worden, geschrieben habe: Die organische Chemie ist die Chemie der zusammengesetzten Radicale). Einige dieser Substanzen, namentlich die vegetabilischen Oele, seien einfachere, nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende Verbindungen, die anderen aus der Vereinigung des Sauerstoffs mit diesen beiden Elementen hervorgehend, zu welchen in vegetabilischen Substanzen manchmal auch noch Stickstoff und Phosphor, in animalischen außer den letztgenannten Elementen auch noch Schwefel komme. In den sauerstoffhaltigen pflanzlichen und thierischen Substanzen wird der Sauerstoff als das mit ihm Vereinigte auf die Stufe eines neutralen Oxydes oder einer Säure bringend betrachtet. Nach der Darlegung, daß unzerlegbare Körper durch die Verbindung mit Sauerstoff Säuren bilden, wird besprochen, daß es auch Säuren gebe, die nicht ein unzerlegbares sondern ein aus zwei Elementen bestehendes Radical besitzen; was für Mineralsäuren

nur ganz vereinzelt vorkomme: daß das Königswaſſer eine Säure mit zuſammengeſetztem, aus Stickſtoff und dem Radical der Salzſäure gebildetem Radical ſei, ergebe ſich für die vegetabiliſchen Säuren als das Gewöhnliche und hier ſei es etwas ungemein Seltenes, daß man eine Säure mit einfachem Radical finde. Die Radicale aller vegetabiliſchen Säuren beſtehen aus zwei oder mehr Elementen, und die Vereinigung derſelben mit weniger Sauerſtoff laſſe dem Pflanzenreich zugehörige neutrale Oxyde ſich bilden; noch complicirter, meiſtens aus vier Elementen ſeien die Radicale zuſammengeſetzt, deren Verbindungen mit weniger oder mehr Sauerſtoff die animaliſchen Oxyde und Säuren ſeien. Die Radicale ſeien verſchieden nicht nur nach der Art und der Anzahl der in ihnen enthaltenen Elemente, ſondern auch nach dem Mengenverhältniſſe, nach welchem dieſe vereinigt ſeien; ſo wenig beſtimmt, bei der faſt noch ganz mangelnden Kenntniß der quantitativen Zuſammenſetzung organiſcher Verbindungen, Lavoiſier ſich über die Identität oder die Verſchiedenheit der in einzelnen ſolchen Subſtanzen enthaltenen Radicale ausſprach, ſo läßt ſich Das doch erſehen, daß ſeiner Anſicht nach dasſelbe zuſammengeſetzte Radical ein neutrales Oxyd und eine Säure bilden könne: der Zucker wurde z. B. als eine niedrigere, die aus Zucker durch Oxydation zu erhaltende Oxalſäure als eine höhere Oxydationsſtufe desſelben Kohlenwaſſerſtoffes betrachtet, und noch höhere Oxydationsſtufen des in dem Zucker enthaltenen Radicals mögen andere vegetabiliſche Säuren ſein.

Der Angabe, welche Elemente in einer vegetabiliſchen oder animaliſchen Subſtanz, und der Vorſtellung, in welcher Gruppirung — der Ausdruck iſt wohl hier ſchon zuläſſig — die Elemente in einer ſauerſtoffhaltigen derartigen Subſtanz enthalten ſeien, fügte Lavoiſier die erſten Verſuche hinzu, auch die quantitative Zuſammenſetzung ſolcher Verbindungen zu ermitteln: zunächſt einiger einfacher zuſammengeſetzter, zwei oder höchſtens drei Elemente enthaltender. Auf die Bekanntſchaft mit der Zuſammengeſetztheit des Waſſers und die Reſultate hin, welche er

ſelbſt bezüglich des Verhältniſſes der Elemente dieſes Körpers erhalten hatte, ſuchte er von 1783 an die quantitative Zuſammenſetzung der Kohlenſäure genauer und auch die anderer kohlenſtoffhaltiger Subſtanzen zu beſtimmen. Das Princip, welches der Ausführung dieſer erſten Elementaranalyſen organiſcher Verbindungen zu Grunde lag, habe ich S. 197 bereits angegeben; unrichtige Annahmen bezüglich der Gewichte gewiſſer Volume Sauerſtoff- und Kohlenſäuregas und bezüglich des Waſſerſtoffgehaltes im Waſſer ließen ihn (vgl. S. 205) aus ſeinen Verſuchsdaten irrige Reſultate ableiten: daß Wachs und Baumöl nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſtehen, und bei den Verſuchen über die Zuſammenſetzung des Weingeiſtes mußten ſich außerdem die Nachtheile, welche bei der Einleitung raſcher Verbrennung entzündlicher Körper in Sauerſtoffgas unvermeidlich waren, ganz beſonders geltend machen und die Folgerung, in welchem Verhältniſſe dieſer Körper Kohlenſtoff und Waſſerſtoff neben vorhandenem Waſſer enthalte, unrichtig ausfallen laſſen (daß der Weingeiſt fertig gebildetes Waſſer enthalte, meinte Lavoiſier zuerſt; ſpäter, daß in ihm Kohlenſtoff und Waſſerſtoff nicht zu Oel vereinigt ſondern mit einer gewiſſen Menge Sauerſtoff zu einer mit Waſſer miſchbaren Subſtanz verbunden ſeien). Nur leichter verbrennbare organiſche Subſtanzen konnten nach dieſem Verfahren analyſirt werden; darüber, wie Lavoiſier zu ſeiner (übrigens ſehr unrichtigen) Angabe über die quantitative Zuſammenſetzung des Zuckers gekommen, gab er keine Auskunft. Doch wiſſen wir jetzt, daß er in ſeinen Beſtrebungen, die Elementaranalyſe organiſcher Subſtanzen auszuführen, weiter gegangen iſt, als es die von ihm ſelbſt veröffentlichten Mittheilungen über ſeine Arbeiten erſehen ließen: daß er bereits verſuchte, derartige Körper mit Sauerſtoffverbindungen zu erhitzen, welche in höherer Temperatur Sauerſtoff leicht abgeben, auf dieſe Art den Kohlenſtoff und den Waſſerſtoff der zu analyſirenden Subſtanz zu Kohlenſäure und zu Waſſer umzuwandeln und aus den Gewichten der letzteren Verbindungen auf den Gehalt an den erſteren Elementen zu

ſchließen. Bekannt war, daß ſeine Verſuche über die Verbrennung von Kohle durch Erhitzen mit Queckſilberoxyd oder Mennige und ſeine Betrachtungen über die Beziehungen der dabei erhaltenen Mengen von Kohlenſäure und Waſſer zu dem Kohlenſtoff- und dem Waſſerſtoffgehalte der angewendeten Kohle als einen Ausgangspunkt für jenes Verfahren der Elementaranalyſe abgebend angeſehen werden mögen. Aber in neuerer Zeit erſt iſt aus den hinterlaſſenen Tagebüchern über ſeine Laboratoriumsarbeiten veröffentlicht worden*), daß er nach dem gleichen Verfahren den Zucker, Harze u. a. zu analyſiren geſucht hat: durch Erhitzen dieſer Körper mit Queckſilberoxyd, Braunſtein oder chlorſaurem Kali, daß er darüber vorgängige Verſuche anſtellte, wie viel Sauerſtoff dieſe Verbindungen für ſich bei dem Erhitzen ausgeben, daß er dann die von dieſen Verbindungen zu liefernde Sauerſtoffmenge ſo in Rechnung nahm, wie bei den vorher beſprochenen Verſuchen mit leicht entzündlichen organiſchen Körpern das Gewicht des angewendeten Sauerſtoffgaſes, daß er aber auch ſchon damals die entſtandene Kohlenſäure direct zu wägen ſuchte, indem er ſie in Kalilöſung leitete und die Gewichtszunahme ermittelte.

Für die Erkenntniß der Elementarzuſammenſetzung einzelner organiſcher Subſtanzen war alſo ein in keiner Weiſe zu unterſchätzender Anfang gemacht. Welcher Art die Beziehungen ſeien, die zwiſchen einer ſolchen Subſtanz und einer daraus durch chemiſche Mittel zu erhaltenden ſtatthaben: auf welcher Abänderung der Zuſammenſetzung der Uebergang der einen in die andere beruhe, war jedoch nur für ſehr wenige Fälle in einer Weiſe unterſucht, daß darüber zu berichten Anlaß geboten wäre. Auf das bereits S. 305 Geſagte iſt hier nochmals Bezug zu nehmen: was Macquer über die Beziehung des Aethers zum Alkohol richtig erſehen hatte (vgl. S. 100), blieb bei Lavoiſier unbeachtet und wurde damals von Anderen als unrichtig verworfen; aber die geiſtige Gährung erklärte Lavoiſier richtiger

*) Oeuvres de Lavoisier, T. III (Paris 1865), p. 773.

als seine Vorgänger, indem er lehrte, daß hierbei sich die Elemente des Zuckers zu zwei neuen Verbindungen, dem Weingeist und der Kohlensäure, zusammenfügen, und mit dem Bewußtsein von der ganzen Wichtigkeit der von ihm erfaßten Betrachtungsweise erläuterte er hierbei, daß das Gewicht einer, chemischer Umwandlung unterliegenden Substanz und jedes ihrer Elemente sich in den Umwandlungsproducten wiederfinden, daß eine Gleichung zwischen der ersteren und den letzteren aufzustellen sein muß, daß die Kenntnisse bezüglich der Zusammensetzung jener Substanz und dieser Producte sich ergänzen und gegenseitig controliren können.

So weit ungefähr waren die Kenntnisse und Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen durch Lavoisier ausgebildet worden. Daß er diese Verbindungen nicht als eine besondere Abtheilung der Chemie abgebend hinstellte, habe ich bereits erwähnt, aber auch, was er bezüglich der Zusammensetzung als den vegetabilischen und den animalischen Substanzen gemeinsam Eigenthümliches hervorhob. Seltener findet man bei Lavoisier's nächsten Nachfolgern die organischen Verbindungen ausdrücklich als eine besondere Abtheilung der zusammengesetzten Körper unterschieden — gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts in Gren's Grundriß der Naturlehre z. B. unter der Bezeichnung: organische Körper die näheren Bestandtheile pflanzlicher und thierischer Organismen, welche Bestandtheile aus einer geringen Zahl von Elementen nach sehr mannichfaltigen Verhältnissen derselben zusammengesetzt, nur in lebenden Organen sich bildend, nicht aus den Elementen künstlich darstellbar seien. Meistens wurden die vegetabilischen und die animalischen Substanzen um gewisser Aehnlichkeiten in ihrer Zusammensetzung willen neben einander gestellt, aber doch nicht ausdrücklich zu Einer Classe von Verbindungen zusammengefaßt. So bei Berthollet, welcher in seiner Statique chimique (1803) jene beiden Arten von Substanzen in demselben Abschnitte besprach, als ihnen eigenthümlich betrachtend, daß sie alle Kohlen-

ſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, dazu auch manchmal Stickſtoff u. a. enthalten; ſeine Anſichten über die organiſchen Säuren legte er in einem Abſchnitte dar, welcher als der von den ternären Säuren handelnde überſchrieben iſt und in welchem zunächſt die als vegetabiliſche bezeichneten Säuren betrachtet werden, und für dieſe Säuren nahm Berthollet an, in ihnen ſeien aus den genannten drei Elementen beſtehende Verbindungen als Radicale enthalten und durch Vereinigung mit einer weiteren Menge Sauerſtoff zu Säuren oxydirt. Eine größere Annäherung an die Zuſammenfaſſung der vegetabiliſchen und der animaliſchen Subſtanzen könnte man wiederum in Prouſt's Bemerkung (1806; vgl. S. 238) ſehen, daß die bei ihm als organiſirte bezeichneten Verbindungen drei oder mehr Elemente enthalten; und was jenen beiden Arten von Subſtanzen bezüglich der Bildungs- und der Zuſammenſetzungsweiſe eigenthümlich ſei: was die organiſchen Producte oder Verbindungen von den unorganiſchen unterſcheide, ſuchte dann in dem zweiten Decennium unſeres Jahrhunderts Berzelius feſtzuſtellen, auf deſſen Anſichten ich in dem Folgenden ausführlicher zurückzukommen habe. — Die organiſchen Verbindungen waren jetzt den unorganiſchen als weſentlich anders conſtituirte gegenübergeſtellt; doch trat noch geraume Zeit hindurch die Vereinigung der organiſchen Subſtanzen zurück gegen die herkömmliche Sonderung derſelben. Die Erkenntniß des Gemeinſamen in der Zuſammenſetzung half damals weitaus den Meiſten noch nicht über die Unterſcheidung hinweg, welche man auf Grund der Herkunft oder des Urſprungs der einen oder der anderen jener Subſtanzen, ganz ſo wie Lavoiſier es gethan hatte, machen zu müſſen glaubte. In ſeinem Traité de chimie hatte Dieſer z. B. die verſchiedenen Säuren in Einer Reihenfolge abgehandelt: erſt die der Mineralchemie angehörigen, dann die vegetabiliſchen und ſchließlich die animaliſchen. Unter den vegetabiliſchen Säuren findet man da (ich gebe nicht die vollſtändige Liſte) außer der Eſſigſäure, der Oxalſäure, der Weinſäure, der Citronſäure, der Aepfelſäure, der Gallusſäure, der Benzoëſäure, der Campherſäure auch die

Bernsteinsäure; als animalische Säuren wurden u. a. die Milchsäure, die Schleimsäure, die Ameisensäure, die Harnsäure, die Blausäure besprochen, und bei der allgemeinen Erörterung der animalischen Säuren bemerkte Lavoisier, er stelle die Phosphorsäure deßhalb nicht zu ihnen, weil sie in jedem der drei Naturreiche vorkomme. Daß eine, ursprünglich als dem Pflanzen- oder dem Thierreiche zugehörig betrachtete organische Substanz dann auch als in dem anderen vorkommend oder von einem Producte desselben sich ableitend nachgewiesen wurde, ließ später die Schranke zwischen Pflanzenchemie und Thierchemie fallen, welche für die Eintheilung der organischen Verbindungen noch in den ersten Decennien unseres Jahrhunderts gewöhnlich festgehalten wurde, und jene Benennungen schließlich mehr den der Physiologie der Pflanzen und der Thiere zugewendeten Richtungen unserer Wissenschaft vorbehalten bleiben. Doch nur allmälig wurde jene Schranke durchbrochen und die Abgrenzung zwischen vegetabilischen und animalischen Verbindungen aufgegeben; eine große Anzahl einzelner Entdeckungen und Arbeiten bewirkte Dies, von welchen hier nur einzelne beispielsweise angeführt werden mögen: die in das letzte Viertheil des vorigen Jahrhunderts zu H. M. Rouelle, zu Scheele und zu Fourcroy und Vauquelin zurückzuverfolgende Erkenntniß, daß Benzoësäure auch aus dem Harn von Thieren erhalten werden kann; die Befestigung der schon früher gemachten Wahrnehmungen über die Zusammengehörigkeit der pflanzlichen und der thierischen Fette durch Chevreul's, 1811 begonnene Untersuchungen; die von Döbereiner 1822 gemachte Entdeckung, daß Ameisensäure aus vegetabilischen Substanzen, zunächst aus der Weinsäure, künstlich hervorgebracht werden kann. Solche Resultate der Forschung — und welchem Chemiker käme hierbei nicht noch eine größere Zahl ähnlicher zu den wenigen hier genannten in Erinnerung — ließen die Scheidewand zwischen vegetabilischen und animalischen Substanzen unhaltbar werden, und allmälig vereinigten sich die früher getrennt gehaltenen Theile zu der Abtheilung der Chemie, in welcher jetzt die organischen Ver-

bindungen ohne Rückſicht auf den Urſprung derſelben zuſammengeſtellt werden. Aber über die Grenze dieſer Abtheilung, der der unorganiſchen Verbindungen gegenüber, blieben bei den Verſuchen, ſie durch die Art der Bildung und durch die Zuſammenſetzung der als organiſche Verbindungen zu bezeichnenden Subſtanzen beſtimmt ſein zu laſſen, lange noch Unſicherheit und Meinungsverſchiedenheit.

Sehr langſame Fortſchritte machte in der nächſten Zeit nach Lavoiſier's oben beſprochenen Arbeiten die Kenntniß der Zuſammenſetzung organiſcher Verbindungen. Selbſt bezüglich der qualitativen Zuſammenſetzung blieb vielfach noch Unſicherheit — konnte doch ein Chemiker wie Proust noch 1803 an einen weſentlichen Stickſtoffgehalt der Eſſigſäure glauben —, und genauere oder vervielfachte Beſtimmungen der Mengenverhältniſſe, nach welchen die Elemente in ſolchen Verbindungen vereinigt ſind, wurden auch nicht erzielt. Aus den Producten der Einwirkung ſtarker Hitze auf einzelne ſolche Subſtanzen bei Luftabſchluß, durch Ermittelung der Menge der ausgeſchiedenen Kohle und der des auftretenden Waſſers, Sammeln der ſich dabei bildenden Gaſe und eudiometriſche Analyſe derſelben mit den damals hierfür gegebenen Hülfsmitteln ſuchten Einzelne — ſo noch Sauſſure 1807, Berthollet 1810 — dieſe Verhältniſſe für einige Subſtanzen abzuleiten; für flüchtige Subſtanzen verſuchte man es auch — ſo Dalton ſeit 1803, Sauſſure und Thénard 1807 — durch ſolche Analyſe eines nach bekannten Proportionen zuſammengeſetzten Gemiſches ihres Dampfes mit Sauerſtoffgas. Die Reſultate waren faſt durchgängig ſehr ungenau. Und doch wagte Dalton ſchon in ſo früher Zeit, auch auf ſolche Verbindungen die von ihm erfaßte atomiſtiſche Theorie anzuwenden: die 1803 von ihm aufgeſtellte Atomgewichtstabelle (vgl. S. 292, Anmerk.) läßt erſehen, daß er damals den Aether als aus 2 At. Kohlenſtoff auf 1 At. Waſſerſtoff beſtehend, den Alkohol als wohl dazu noch 1 At. Sauerſtoff enthaltend betrachtete; wie er ſich die atomiſtiſche Zuſammenſetzung der letzteren

Substanz 1808 anders aber fast noch unrichtiger dachte und auf die des Zuckers schloß, ist aus dem gleichfalls schon früher (S. 299, Anmerk.) Angegebenen zu entnehmen.

Das waren verfrühte und wenig fruchtbare Versuche, zu bestimmteren Ergebnissen bezüglich der Verbindungsverhältnisse organischer Substanzen zu kommen. Wie diese in gesetzmäßiger Weise zusammengesetzt seien, blieb noch unbekannt, und selbst Das konnte man nicht als erwiesen ansehen, ob sie es seien. Besser begründet war schon damals, daß die Zusammensetzung der Verbindungen einer gewissen Classe solcher Substanzen mit unorganischen allgemeiner herrschenden Gesetzmäßigkeiten auch unterworfen sei; was für Richter den Ausgangspunkt dafür abgegeben hatte, die Constanz des Aequivalenzverhältnisses verschiedener Säuren zu erkennen: die Fortdauer der Neutralität bei der wechselseitigen Zersetzung neutraler Salze, war von ihm zuerst (1791) an zwei Salzen vegetabilischer Säuren dargelegt worden (vgl. S. 254), und die Regelmäßigkeiten in den Vereinigungsproportionen solcher s. g. verbrennlicher Säuren hatte er nachher noch durch speciellere Untersuchung der Zusammensetzung der neutralen Salze derselben und Betrachtung der Neutralisationsmengen zu erforschen gesucht (vgl. S. 263 f.). Aber kaum für Eine dieser Säuren war annähernd richtig bekannt, nach welchen Verhältnissen die Elemente zu ihr, so wie sie in den Salzen enthalten ist, vereinigt seien, und viel Arbeit war noch dafür nöthig, Dies und die Gültigkeit der Dalton'schen Lehre auch für organische Substanzen festzustellen.

Das Princip, dessen Benutzung für die Analyse leichter entzündlicher Körper Lavoisier kennen gelehrt hatte (ich habe erwähnt, daß die Ausdehnung derselben auch auf andere Substanzen durch diesen Forscher nicht veröffentlicht worden war): Verbrennung eines bekannten Gewichtes derselben und Ermittelung der Mengen Kohlensäure und Wasser, welche sich bilden, — dieses Princip brachten in einer für weniger entzündliche Körper geeigneten Weise Gay-Lussac und Thénard 1809

in Anwendung*). Statt den Sauerſtoff gasförmig, ſo daß aus dem Volum desſelben das Gewicht abzuleiten war, anzuwenden, bedienten ſie ſich des im chlorſauren Kali nach bekanntem Verhältniß enthaltenen und durch das Gewicht des erſteren auch ſeiner Menge nach gegebenen, bei dem Erhitzen auf beigemiſchte organiſche Subſtanz einwirkenden oder frei werdenden Sauerſtoffs; ſie ließen die erſten Verbrennungsanalyſen bekannt werden, welche nach einem, der ſpäter allgemein adoptirten Art der Ausführung ſolcher Operationen nahe kommenden Verfahren unternommen waren, und ihre Analyſen gaben Reſultate, deren Annäherung an die richtigen Zahlen für die damalige Zeit nur zu bewundern iſt; die Geſchicklichkeit der beiden genannten Forſcher konnte ſogar ſie es wagen laſſen, in dieſer Weiſe die Analyſe einiger ſtickſtoffhaltiger Subſtanzen zu verſuchen. Es eignete ſich dieſe Methode nur für die Analyſe nicht flüchtiger organiſcher Körper oder Verbindungen, und wäre ſelbſt die Dampfdichte einer größeren Anzahl flüchtiger Subſtanzen damals ermittelt geweſen, als es der Fall war, ſo hätte doch der ſo eben hervorgehobene Umſtand ein Hinderniß dafür abgegeben, das Verhältniß der Volume der Elemente unter einander und zu dem der Verbindung für den Gaszuſtand ſo in Betracht zu ziehen, wie Dies Gay-Luſſac damals (vgl. S. 337 ff. u. 371 f.) bereits für einige einfachere Verbindungen gethan hatte. Was die Proportionen betrifft, nach welchen Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff zu vegetabiliſchen Verbindungen vereinigt ſeien, und die Beziehungen dieſer Proportionen zu den chemiſchen Eigenſchaften der Verbindungen, glaubten Gay-Luſſac und Thénard drei Geſetze als aus den gefundenen Reſultaten hervorgehend aufſtellen zu können: eine ſolche Subſtanz ſei immer ſauer, wenn ſie neben dem Kohlenſtoff Sauerſtoff in größerer Menge enthalte, als in der für die Verbindung mit dem vorhandenen Waſſerſtoff zu Waſſer nöthigen; ſie habe immer einen

*) Ihre Abhandlung wurde im Januar 1810 der Pariſer Akademie vorgelegt; Recherches physico-chimiques, T. II, p. 265.

harz-, öl-, alkoholartigen oder ähnlichen Charakter, wenn im Gegentheile der Gehalt an Sauerstoff kleiner sei, als zu solcher Wasserbildung nöthig; sie sei weder sauer noch harzartig, sondern von der Art des Zuckers, des Stärkmehls, der Holzfaser, wenn sie Sauerstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie das Wasser enthalte.

Die Beziehungen zwischen dem Volum einer organischen Substanz im elastisch-flüssigen Zustand und den Volumen der sie bildenden Elemente oder in ihr anzunehmender einfacherer Verbindungen wurden aber bald — und Dies ist gleich hier paßlich anzuführen — durch Gay-Lussac zur Controle und Bestätigung der durch die Analyse für die Zusammensetzung einer solchen Substanz gefundenen Zahlen angewendet: zunächst namentlich für solche Substanzen, deren Flüchtigkeit sie in dem Gemische ihres Dampfes mit Sauerstoffgas nach dem endiometrischen Verfahren zu analysiren gestattete, aber auch für solche, über deren Zusammensetzung man sich in der Art zu unterrichten suchte, daß man sie durch Einwirkung sehr hoher Temperatur zersetzte und die Zersetzungsproducte untersuchte. Nach dem ersteren Verfahren hatte Saussure, welcher 1811 die von Dalton gefundene Zusammensetzung des ölbildenden Gases bestätigt hatte, 1814 die des Aethers, nach dem letzteren die des Alkohols mit genaueren Resultaten als vorher analysirt; aber eine Controle dieser Resultate, wie sie später so unzählig oft für die Untersuchung flüchtiger organischer Substanzen in Anwendung gebracht worden ist, gab Gay-Lussac 1815*), indem er zeigte, daß die gefundenen Zahlen, nach welchen sich beide Verbindungen als aus ölbildendem Gas und Wasser bestehend betrachten ließen, bei der Reduction auf Volume einfache Verhältnisse genau oder annähernd ergeben: daß der Alkohol als aus gleichen Volumen jenes Gases und Wasserdampf, der Aether als aus 2 Vol. des ersteren und 1 Vol. des letzteren zusammengesetzt betrachtet werden kann, und daß bei Annahme

*) Annales de chimie, T. XCV, p. 311.

dieſer Proportionen der Beſtandtheile und von Condenſationen nach einfachen Verhältniſſen ſich das ſpecifiſche Gewicht des Alkohol- wie das des Aetherdampfes in naher Uebereinſtimmung mit dem von Gay-Luſſac direct beſtimmten berechnet. — Faſt zu derſelben Zeit*) hatte dieſer Chemiker die von ihm (auch durch Verbrennung des Gemiſches des Dampfes oder Gaſes mit Sauerſtoffgas) gefundenen Zuſammenſetzungen der Blauſäure und des Cyans in ganz ähnlicher Weiſe (unter der S. 371 beſprochenen Annahme für die Dampfdichte des Kohlenſtoffs) beſtätigt. Gay-Luſſac's Erkenntniß, daß für den gasförmigen Zuſtand ſich die Körper nach einfachen Volumverhältniſſen vereinigen und die Summe der Volume der Beſtandtheile zu dem Volum der Verbindung in einem einfachen Verhältniſſe ſteht, war der Chemie als ein ſchätzbarſtes Hülfsmittel für die Feſtſtellung der Zuſammenſetzung flüchtiger organiſcher Subſtanzen von 1815 an geſichert.

Aber zu dieſer Zeit war auch bereits der Nachweis dafür erbracht, daß bezüglich der Zuſammenſetzung nach Gewicht die organiſchen Verbindungen denſelben Geſetzmäßigkeiten unterworfen ſind, wie die unorganiſchen. Dieſen auf genaue Verſuche geſtützten Nachweis, und nicht nur unſichere Vermuthungen, gab Berzelius. Wie fremdartig kommt uns bei den erſten Darlegungen ſeiner, dieſen Gegenſtand betreffenden Unterſuchungen und Betrachtungen Manches vor, und wie gingen doch unſere jetzigen Anſichten aus den von Berzelius entwickelten in ununterbrochener Verknüpfung, durch Aus- und Umbildung derſelben hervor. Mit Intereſſe verfolgt man, wie Berzelius' Kenntniſſe vorſchreiten, ſeine Vorſtellungen ſich geſtalten. In der erſten Zeit, in welcher er die Reſultate ſeiner Forſchungen über die chemiſchen Proportionen mittheilte, 1811**), äußerte er ſich, daß die organiſchen Verbindungen (ganz allgemein, nicht

*) Annales de chimie, T. XCV, p. 147, 181.

**) Gilbert's Annalen der Phyſik, Bd. XXXVII, S. 465.

in der Sonderung zu vegetabilischen und animalischen Substanzen werden diese hier zusammengefaßt) sich dem ersten Anscheine nach nicht unter die Gesetze fügen, auf die er bezüglich der Zusammensetzung der unorganischen Körper geführt worden sei, und daß er beabsichtige, die Zusammensetzung der ersteren, und zunächst der einfachsten: der Oele und der vegetabilischen Säuren, genauer zu untersuchen. In demselben Jahre sprach er*) „das Princip für die Bildung der organischen Producte" dahin aus: in den organischen Producten seien zwei, drei oder mehrere brennbare Körper gemeinschaftlich vereinigt mit einer Sauerstoffmenge, welche nur zur Oxydation Eines von ihnen hinreiche, und diese Zusammensetzung könne nicht in nähere Bestandtheile getrennt oder daraus zusammengefügt werden. Und in seinem damals veröffentlichten Versuch einer chemischen Nomenclatur**) findet sich die Unterscheidung zwischen unorganischen Verbindungen, die immer binär nach festen und einfachen Verhältnissen zusammengesetzt seien, und organischen Verbindungen, deren Verschiedenheit von den ersteren hauptsächlich darauf beruhe, daß sie stets ternäre, quaternäre u. s. w. Verbindungen seien und keine binären in sich enthalten; nur sehr selten lassen sich Substanzen, die nach Art der organischen Verbindungen zusammengesetzt seien, aus rein unorganischen durch Anwendung chemischer Hülfsmittel hervorbringen, und ihre Bildung sei der organischen Natur vorbehalten. Aber auch schon 1811***) konnte Berzelius von Resultaten der Versuche sprechen, die er zur Erforschung der Gesetze der Bildung organischer Substanzen begonnen habe. Bei dem Nachweise, daß das in freien Pflanzensäuren — der Weinsäure, der Citronsäure und der Oxalsäure — inniger gebundene Wasser eben so viel Sauerstoff enthalte als das dieses Wasser in einem Salze der Säure vertretende Metalloxyd, gab Berzelius auch auf Grund eigener Analysen

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVIII, S. 224.

**) Journal de physique, T. LXXIII, p. 260 und Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLII, S 52.

***) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XL, S. 247 ff.

der erſten und der dritten Säure, ſo wie dieſelben in getrockneten Salzen derſelben enthalten ſind, Zahlen für den Kohlenſtoff-, Waſſerſtoff- und Sauerſtoffgehalt um zu zeigen, daß der letztere in einfachem Verhältniſſe zu dem der neutraliſirenden Baſe ſtehe; bezüglich der Ausführung der Analyſen ließ dieſe Mittheilung nur erſehen, daß die an ein Metalloxyd gebundene organiſche Subſtanz verbrannt, der Waſſerſtoff in der Form von Waſſer, der Kohlenſtoff in der Form von kohlenſaurem Kalk gewogen, der Sauerſtoff aus der Differenz beſtimmt wurde.

Die Ermittelung der Verhältniſſe, nach welchen die Elemente zu organiſchen Verbindungen vereinigt ſind, die Betrachtungen, welche ſich an die erhaltenen Reſultate knüpften, beſchäftigten nun Berzelius längere Zeit. Im Jahre 1813 äußerte er ſich wieder: in der umfang- und inhaltreichen Abhandlung über die Urſache der chemiſchen Proportionen (vgl. S. 362 ff.), deren Veröffentlichung damals begann. Der Zuſammenſetzung nach unterſchied er hier*) als organiſche Atome ſolche, welche einfachſt zuſammengeſetzt aus mehr als zwei Elementen beſtehen, von den einfachſt zuſammengeſetzten Atomen (den ſ. g. zuſammengeſetzten Atomen erſter Ordnung) der unorganiſchen Natur, welche aus zwei Elementen beſtehen. Er habe gezeigt, ſagte Berzelius weiter, daß 1 elementares Atom ſich nicht mit mehr als 12 anderen vereinigen könne (vgl. S. 364). Die unorganiſche Natur habe noch keinen Körper aufgewieſen, deſſen Zuſammenſetzung hiermit unverträglich ſei, aber unter den organiſchen Subſtanzen ſeien Beiſpiele der Art ſehr häufig. Die Unterſuchung der Zuſammenſetzung ſolcher Subſtanzen ſei es, die unſere Kenntniß der Geſetze der chemiſchen Proportionen und die der electrochemiſchen Theorie eines Tages den Grad von Vollkommenheit erreichen laſſen werde, welchen ihr der menſchliche Geiſt zu geben fähig ſei. Die Zuſammenſetzung der Oxalſäure möge ein Beiſpiel für die eines organiſchen Atomes geben; er habe dieſe Säure in der Art analyſirt, daß er ihr Bleiſalz

*) Annals of Philosophy, Vol. II, p. 446 ff.

mit braunem Bleihyperoxyd erhitzte und die Verbrennungsproducte über Chlorcalcium und dann durch Kalkwasser leitete. Der kleine Wasserstoffgehalt, welchen er wiederholt gefunden, könne nicht weniger als 1 Atom betragen; auf 1 At. Wasserstoff (H = 0,5, C = 6, O = 8) kämen dann, wie Berzelius aus seinen Analysen irrig berechnete, 27 At. Kohlenstoff und 18 At. Sauerstoff, im Ganzen 45 andere elementare Atome. Bei solcher Zusammensetzung der Oxalsäure (für welche er ermittelt hatte, daß ihr Sauerstoffgehalt in neutralen Salzen das Dreifache von dem der Base betrage) könne man diese nicht als aus 1 At. eines zusammengesetzten Radicals und 3 At. Sauerstoff bestehend betrachten und überhaupt lasse sich nicht einsehen, wie das für diese Säure und ihre Verbindungen sich Ergebende mit der atomistischen Theorie zu vereinbaren sei. Es würde voreilig sein, zu urtheilen, daß diese anscheinenden Anomalien auch später nicht zu erklären sein werden; aber bis zu dieser Zeit könne die atomistische Hypothese weder angenommen noch als wahr betrachtet werden. — Im Februar 1814 theilte Berzelius mit*), daß er eine Untersuchung über die bestimmten Proportionen, nach welchen die organischen Producte zusammengesetzt sind, unternommen habe, die außerordentlich schwierig sei und vielleicht seine Kräfte übersteige; nach vielem Arbeiten habe er endlich ein analytisches Verfahren gefunden, mittelst dessen er Resultate erhalte, die bei Wiederholung der Versuche mit derselben Substanz meistens ziemlich übereinstimmend seien. Er gab da die für sieben Säuren (in den Verbindungen derselben mit Basen) ermittelten Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wobei er selbst noch den für einzelne gefundenen Wasserstoffgehalt als unsicher bezeichnete. Diese Zahlen, sagte er, lassen für den ersten Anblick keine Uebereinstimmung mit den bestimmten Proportionen der unorganischen Natur ersehen; wenn man sie aber nach der Lehre von den chemischen Volumen (vgl.

*) Brieflich an Schweigger; in Dessen Journal für Chemie und Physik, Bd. X, S. 246.

S. 362 ff. und 370 f.) berechne oder, was ſchließlich auf Dasſelbe hinauskommen werde, nach Dalton's Atomentheorie, ſo ergeben ſich einfache Verhältniſſe zwiſchen den ſo ausgedrückten Quantitäten der verſchiedenen Elemente. Das Geſetz der Bildung der organiſchen Natur, d. h. der ternären, quaternären u. ſ. w. Verbindungen, ſcheine Das zu ſein, daß die Volume (o. Atome) der einfachen Körper ſich zu allen möglichen Anzahlen vereinigen können und daß dabei keiner als Einheit angenommen zu werden brauche, während das Letztere (vgl. S. 364 ff.) im Gegenſatze hierzu in der unorganiſchen Natur (d. ſ. in binären Oxyden und deren Verbindungen) überall nothwendig ſei. Durch die Verbindung der ternären, quaternären u. ſ. w. Oxyde mit binären (d. h. unorganiſchen) Oxyden werde es wenigſtens in vielen Fällen möglich, die relative Anzahl der Volume oder Atome zu beſtimmen. — Bald*) konnte Berzelius die Reſultate ſeiner Analyſen einer etwas größeren Zahl von vegetabiliſchen Subſtanzen (darunter nun auch Zucker, Stärkmehl u. a.), im Ganzen von dreizehn, mittheilen.

Noch 1814 veröffentlichte Berzelius ſeine Unterſuchungen über die organiſchen Subſtanzen und ſein Verfahren, ſtickſtoffreie zu analyſiren, ausführlicher**). Bezüglich ſeiner Erörterungen darüber, wie ſich dieſe Subſtanzen und die unorganiſchen ihrer Zuſammenſetzung nach unterſcheiden, brauche ich dem bereits über ſeine damaligen Anſichten Mitgetheilten Nichts hinzuzufügen; und auch dabei habe ich nicht zu verweilen, daß er jetzt noch beſtimmter die Nothwendigkeit darlegte, für die Ermittelung der Anzahlen von elementaren Atomen, welche ein Atom einer organiſchen Subſtanz bilden, von der Verbindung der letzteren mit einem unorganiſchen Oxyd auszugehen, und daß er gegen Gay-Luſſac's und Thénard's Anſicht (vgl. S. 530 f.) zeigte, es laſſe ſich keineswegs ſo, wie Dieſe es gemeint, aus dem Verhältniſſe zwiſchen Waſſerſtoff und Sauerſtoff

*) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phyſ., Bd. XI, S. 301.

**) Annals of Philosophy, Vol. IV, p. 323, 401.

in ſolchen Verbindungen auf den chemiſchen Charakter derſelben ſchließen. — Schon in dem Jahre 1807, gab Berzelius hier an, bei ſeinen erſten, durch Richter's Arbeiten angeregten Unterſuchungen über die beſtimmten Proportionen habe er ſich mit Verſuchen zur Zerlegung vegetabiliſcher Säuren beſchäftigt, eſſigſauren Kalk mit Mennige gemiſcht der trockenen Deſtillation unterworfen, den Waſſerſtoff als Waſſer direct, den Kohlenſtoff in Form von Kohlenſäure beſtimmt, die in Barytwaſſer geleitet und als kohlenſaurer Baryt gewogen worden ſei; aber die wiederholten Beſtimmungen des Kohlenſtoffs ſeien ſo unter einander abweichend geweſen, daß er den Gegenſtand habe liegen laſſen. Später habe er ihn wieder aufgenommen, Oxalſäure und Weinſäure in der vorhin (S. 534 f.) angegebenen Weiſe analyſirt und zuverläſſigere Reſultate erhalten. Die Nachtheile der raſchen Zerſetzung bei dem Erhitzen einer organiſchen Verbindung mit Bleihyperoxyd in einer Retorte habe er dann durch ſtückweiſes und vorſchreitendes Erhitzen des in eine Glasröhre gefüllten Gemiſches zu vermeiden geſucht, und nach dem Bekanntwerden mit Gay-Luſſac's und Thénard's Unterſuchungen habe er an der Stelle des ſchwierig rein darzuſtellenden Bleihyperoxydes das auch von ihm als ganz geeignet befundene chlorſaure Kali angewendet. Berzelius erhitzte jetzt das Gemiſche des letzteren, mit Chlornatrium gemengten Salzes und der organiſchen Verbindung in einer Verbrennungsröhre, fing das Waſſer für ſich und in einer Chlorcalciumröhre auf, das Gemiſche von Sauerſtoffgas und Kohlenſäure über Queckſilber und beſtimmte die Kohlenſäure aus der Gewichtszunahme des in einem paſſenden Gefäße in das Gasgemiſche gebrachten feſten Aetzkali's. In der Beſchreibung des Verfahrens, in der Abbildung des Apparates tritt uns da ſchon die organiſche Elementaranalyſe im Weſentlichen ſo, wie ſie in der folgenden Zeit ausgeführt wurde, entgegen, und bei den wichtigen Vervollkommnungen, die ſie ſpäter erfuhr, blieben immer noch vielfach Erinnerungen an die von Berzelius getroffenen Dispoſitionen. Auf weitere Einzelnheiten ſeiner Methode, auf die nach ihr er-

langten Detailreſultate*), auf die Berichtigung früherer Folgerungen (ſo bezüglich der Oxalſäure; vgl. S. 534 f.) iſt hier nicht einzugehen. Aber Das iſt hier hervorzuheben, daß Berzelius — welcher es kurz vorher noch**) als ſehr ungewiß anſah, ob ſich die chemiſchen Formeln dazu vortheilhaft anwenden laſſen, die Zuſammenſetzung organiſcher Verbindungen auszudrücken — nun auch die Vereinigungsverhältniſſe organiſcher Subſtanzen durch Formeln angab und darlegte***), daß die Vergleichung der atomiſtiſchen Formeln ſolcher Subſtanzen kennen lehre, wie eigentlich eine aus der anderen entſtehe. Die atomiſtiſche (Corpuscular-) Theorie, meinte er jetzt, ſei die einzige, welche uns befähige, die Zuſammenſetzung organiſcher Körper in genügender Weiſe zu erklären. Uebrigens müſſe nicht gerade das einfachſte atomiſtiſche Verhältniß, durch welches ſich die Zuſammenſetzung eines ſolchen Körpers ausdrücken laſſe, auch die richtige Angabe dafür ſein, wie viele elementare Atome in dem Atom der organiſchen Verbindung enthalten ſeien, ſondern dieſes letztere Atom könne auch von den elementaren Atomen größere, jenem Verhältniß entſprechende Anzahlen in ſich enthalten, oder mit anderen Worten: die ſeine Zuſammenſetzung richtig angebende Formel könne ein Mehrfaches von der, das Zuſammenſetzungs-Verhältniß am Einfachſten ausdrückenden ſein.

So wurden die erſten ſichereren Grundlagen für die Erkenntniß der Elementarzuſammenſetzung organiſcher Verbindungen gewonnen. Kurz mag daran erinnert werden, wie dieſer Zweig der analytiſchen Chemie weiter vervollkommnet wurde. Die Anwendung einer Sauerſtoffverbindung, welche bei dem Erhitzen nicht mehr Sauerſtoff abgibt, als zur Verbrennung der vorhandenen organiſchen Subſtanz nöthig iſt: die des Kupferoxydes lehrte, zunächſt für ſtickſtoffhaltige Subſtanzen, Gay-Luſſac 1815 kennen; die Zuſammenſetzung der Blauſäure und des

*) Annals of Philosophy, Vol. V, p. 93, 174, 260.

**) Daſelbſt, Vol. III, p. 52.

***) Daſelbſt, Vol. V, p. 273.

Cyans erforschte Derselbe nicht nur auf eudiometrischem Wege (vgl. S. 532), sondern die der ersteren auch in der Art, daß er den Dampf derselben über glühendes Kupferoxyd leitete, die des letzteren so, daß er Cyanqueckſilber in das Ende einer Glasröhre, davor Kupferoxyd und vor dieſes eine Schichte metalliſches Kupfer brachte, erſt die beiden letzteren Körper und dann das Cyanqueckſilber bis zum Freiwerden des Cyans erhitzte, in beiden Fällen aber das ſich entwickelnde Gas auffing und das Verhältniß der Kohlenſäure zum Stickſtoff beſtimmte. In ähnlicher Weiſe ſuchte Gay-Luſſac noch 1815 das Kupferoxyd zur Analyſe nicht flüchtiger organiſcher Subſtanzen anzuwenden und für die Harnſäure das Verhältniß des Kohlenſtoffgehaltes zu dem Stickſtoffgehalte zu ermitteln; damals gab er auch an, wenigſtens ſchon zwei Jahre früher Chevreul mit dem Gebrauche des Kupferoxydes zu der Zerlegung organiſcher Körper bekannt gemacht zu haben. Das Kupferoxyd kam jetzt als Hülfsmittel, die Zuſammenſetzung organiſcher Verbindungen zu erforſchen, mehr und mehr in Gebrauch, auch, wie hauptſächlich Döbereiner 1816 zeigte, als ein vorzügliches zur Analyſe ſtickſtofffreier Verbindungen; bereits 1824 konnte Berzelius von der Verbrennung mit Kupferoxyd als der nun allgemein gebräuchlichen Methode zur Analyſe organiſcher Subſtanzen ſprechen. Verſchieden war die Art der Ausführung derſelben behufs der Ableitung des Gehaltes der zu analyſirenden Subſtanz an den verſchiedenen Elementen, worauf wiederum hier nicht einzugehen iſt; aber der weſentlichen Verbeſſerungen, welche Gay-Luſſac und Liebig 1824 bei Gelegenheit ihrer gemeinſamen Unterſuchung der knallſauren Salze ausſannen, iſt hier zu gedenken, und der fortwährenden Bemühungen des letzteren Chemikers, das Verfahren einfacher und doch genaue Reſultate ergebend zu machen, bis zu der 1831 beſchriebenen Vervollkommnung unter Anwendung des noch gebräuchlichen Kaliapparates.

Wenn aber bis zu dem letztbetrachteten Zeitpunkte die Methoden zur Ermittelung der Elementarzuſammenſetzung organiſcher

Subſtanzen ſtetig verbeſſert worden waren: raſcher noch war vorgeſchritten die Kenntniß mannigfaltigſter Körper, welche als eigenthümliche der organiſchen Chemie zugehören. Daran, daß ſchon eine größere Zahl ſolcher Körper, und namentlich ſolcher aus der Claſſe der Säuren, vor Lavoiſier's Reform der Chemie bekannt war, habe ich S. 520 f. einmal mehr erinnert, und der in der nächſtfolgenden Zeit, bis 1810 etwa, gemachten Entdeckungen einiger vorzugsweiſe wichtiger organiſcher Subſtanzen oder der da gelungenen Reindarſtellung früher bereits bekannter habe ich S. 304 gedacht. Schwieriger wird es für die ſich dann anſchließende Zeit, auch nur im Allgemeinen eine Vorſtellung darüber zu geben, wie raſch die Zahl bekannt werdender organiſcher Verbindungen wuchs und wie beträchtlich die Berichtigung und Erweiterung der Kenntniſſe über ſolche war, welche ſchon früher Gegenſtände der chemiſchen Forſchung abgegeben hatten. Was man an dem Ende des vorigen Jahrhunderts wußte oder zu wiſſen glaubte: daß die hauptſächlichſten Beſtandtheile der Pflanzen Schleim, Zucker, Stärkmehl, Kleber, Pflanzeneiweiß, verſchiedene vegetabiliſche Säuren, Harz, Gummiharz, Federharz, fettes und flüchtiges Oel, Campher, ſcharfer Stoff, narkotiſcher Stoff, Faſergewebe, daß die der Thiere Gallerte, Fett, Eiweiß, Faſerſtoff, Milchzucker, beſondere Säuren u. A. ſeien, und daß aus dieſen Subſtanzen durch Einwirkung chemiſcher Agentien andere hervorgebracht werden können, welche ebenwohl von den Verbindungen der Mineralchemie verſchieden ſind, — Das hatte auch außer den bereits angezeigten Bereicherungen des Wiſſens mannigfache Erweiterung und Berichtigung gefunden. Zu der Annahme ſolcher Beſtandtheile, wie mehrere der eben genannten, deren jeder einzelne eigentlich eine ganze Claſſe ſich ähnlich verhaltender aber doch unter ſich verſchiedener Körper bezeichnete, war allerdings noch die ebenſo unbeſtimmte anderer Beſtandtheile gekommen, wie z. B. die des ſ. g. Extractivſtoffes der Pflanzen; aber man hatte andererſeits doch auch einzelne Körper zu unterſcheiden gelernt, welche bis dahin unter derſelben Bezeichnung zuſammengeworfen worden waren. Auch

an einiges hierher Gehörige habe ich bereits S. 304 erinnert. Doch am Bemerkenswertheſten iſt für uns, wie Chevreul von 1811 an das bis dahin unter der allgemeinen Bezeichnung Fett Zuſammengefaßte zu ſondern: die als chemiſch eigenthümlich zu betrachtenden Subſtanzen, welche in den verſchiedenen Arten von Fett enthalten ſind und aus denſelben erhalten werden können, zu unterſcheiden wußte; die Einzelnheiten dieſer ihn ſo lange beſchäftigenden Unterſuchung: einer der hervorragendſten unter denen, welche überhaupt zur Entwickelung der organiſchen Chemie ganz vorzugsweiſe beigetragen haben, wüßte ich nicht ſo gedrängt zuſammenzufaſſen und in ſolcher Kürze vorzuführen, wie es dem Rahmen des vorliegenden Buches angemeſſen wäre, und doch würde es nöthig ſein, die einzelnen Stufen der vorſchreitenden Forſchung Chevreul's zu verfolgen, wollte ich erſehen laſſen, wie in dieſem Chemiker zu dem feinen Unterſcheidungsſinne Scheele's für die Verſchiedenartigkeit von Subſtanzen das Beſtreben hinzukam, ſich der Principien klar zu werden und ſie feſtzuſtellen, auf welchen ſolche Unterſcheidungen beruhen und nach welchen auch Andere ſie in ähnlichen Fällen zu machen befähigt ſeien. Und wie viel gab es noch zu unterſcheiden, wie viel andererſeits noch bezüglich bis dahin gemachter Unterſcheidungen, wo ungleich reine Subſtanzen als weſentlich verſchiedene betrachtet waren, zu berichtigen; für wie viele Subſtanzen das Eine und das Andere geſchah, iſt hier nicht aufzuzählen, doch der von Chevreul 1824 angegebenen Methode iſt hier zu gedenken, zu prüfen, ob ein Körper aus Einem Individuum beſtehe oder ein Gemenge mehrerer ſei: der Methode der fractionirten Löſung mit Unterſuchung der einzelnen gelöſten Portionen, welcher Methode ſich ſpäter die bewußte Benutzung anderer Arten von fractionirender Behandlung der zu unterſuchenden Subſtanzen, auch die beſſere Ausbildung der ſchon lange in Anwendung geweſenen fractionirten Deſtillation anſchloß.

Darüber, wie vermittelſt ſolcher Verfahren zur Sonderung verſchiedener Körper, wie mittelſt anderer und durch weitergehende Unterſuchungen überhaupt die Zahl der eigenthümlichen organiſchen

Subſtanzen, welche natürlich vorkommen, und die der aus den erſteren künſtlich darzuſtellenden vermehrt wurde, kann ich hier keine ſpecielleren Angaben machen. Raſch und in der mannigfaltigſten Weiſe ging dieſe Vermehrung ſchon in den erſten drei Decennien unſeres Jahrhunderts vor ſich. Die Zahl der Glieder länger bereits bekannter Claſſen von organiſchen Verbindungen: der Claſſe der Säuren z. B. zuzurechnender, war bald gegen früher beträchtlich vergrößert; neue Claſſen derartiger Verbindungen: die der organiſchen Baſen z. B., wurden entdeckt; mit der Auffindung neuer complicirter, aus wenigſtens drei Elementen zuſammengeſetzter ſolcher Körper ſchritt auch die von einfachſt, aus nur zwei Elementen zuſammengeſetzten voran: nach der Erkenntniß, daß länger bekannte flüchtige Oele ſo einfache Zuſammenſetzung haben, in dem Nachweis, daß noch andere, von den organiſchen Verbindungen nicht wohl zu trennende Kohlenwaſſerſtoffe exiſtiren. Verhältnißmäßig wenige nur unter den zahlreichen Unterſuchungen, welche damals zur Bereicherung der organiſchen Chemie beigetragen haben, kann ich jetzt und in ſpäteren Abſchnitten dieſes Buches namhaft machen.

An den länger bereits bekannten, an den neu entdeckten Verbindungen verſuchte ſich die Elementaranalyſe; und von dem Nachweis an, daß die Zuſammenſetzung auch der organiſchen Verbindungen den Geſetzen unterliege, welche die der unorganiſchen befolgt: daß auch in den erſteren die Elemente nach dem Verhältniß ihrer Atom- oder Verbindungsgewichte oder nach dem Verhältniß von Multiplen dieſer Gewichte nach ganzen Zahlen zuſammengefügt ſind, waren die Chemiker beſtrebt, die Zuſammenſetzungsverhältniſſe der verſchiedenen organiſchen Subſtanzen auch in dieſem Sinne zu erkennen. In der Beachtung, wie entfernt dieſe Verhältniſſe oft von einfachen ſind und wie die richtige Erkenntniß derſelben ſchwierig ſein kann, war es vorzugsweiſe Berzelius, welcher von Anfang ſeiner hierauf gerichteten Unterſuchungen an darauf ausging und es empfahl (vgl. S. 536), die organiſchen Atome wo nur thunlich in Verbindungen derſelben mit unorganiſchen zu analyſiren und

die Zahl der in den ersteren enthaltenen elementaren Atome auf das unorganische Atom als Einheit zu beziehen; und auch später hob er es eindringlichst hervor, daß zuverlässige Resultate über die atomistische Zusammensetzung organischer Substanzen nur gewonnen werden können unter Feststellung der Verhältnisse, nach welchen diese Substanzen sich mit unorganischen vereinigen, und als die Elementaranalyse leichter ausführbar und häufiger ausgeführt wurde, sprach er ernstliche Befürchtung aus, daß die Vernachlässigung jener Vorsicht der Wissenschaft eine Periode bevorstehen lasse, in welcher gerade die organische Chemie mit vielen aber unsicheren Formeln angefüllt sein werde.

Aber noch ein anderer wichtiger Anhaltspunkt ergab sich für die Feststellung der atomistischen Verhältnisse organischer Substanzen aus der Beachtung, daß in Einklang stehen müsse, was gefunden ist bezüglich Einer und bezüglich anderer, in einfacher Weise die erstere bildender oder aus ihr entstehender. Daran, daß Lavoisier bereits in solchen Vergleichungen eine Controle für die Ermittelung der Zusammensetzung verschiedener Substanzen sah, wurde S. 525 erinnert, und S. 538, daß Berzelius schon 1814 die Vergleichung der atomistischen Formeln organischer Körper als Das hervorhob, was die Entstehung des einen aus einem anderen ersehen lasse. Die Zulässigkeit der Annahmen für die Zusammensetzung solcher Körper ließ sich daran prüfen, ob diese Annahmen mit dem für gewisse Umwandlungen qualitativ und quantitativ Ermittelten in Einklang stehen und es einfach erklären. Eine solche Prüfung bestand das für Alkohol und Aether 1814 u. 1815 (S. 531) Gefundene; die Richtigkeit der der Oxalsäure, der Ameisensäure beizulegenden Zusammensetzung ließ sich prüfen an Dem, was Döbereiner (1816 und 1822) bezüglich der Umwandlung dieser Säuren durch Schwefelsäure fand, die Richtigkeit der dem Alkohol und der Essigsäure zugeschriebenen Formeln an dem von demselben Forscher (1822) bei glattester Ueberführung des ersteren in die letztere (mittelst Platinschwarz) Gefundenen. Selbst für complicirtere chemische Vorgänge ersah man die Nothwendig-

keit, bei der Unterſuchung der Veränderungen, welche ein Körper erfährt, neben der Zuſammenſetzung der urſprünglichen Subſtanz und der Veränderungsproducte derſelben auch das Mengenverhältniß jener und dieſer zu ermitteln, um Bürgſchaften für die durch die Analyſe ergebenen Zahlen und für die Deutung des Vorganges zu gewinnen; Chevreul's Arbeiten über die Fette gaben auch in dieſer Richtung ein Muſter ab. Aber für viele Fälle, wo die Anwendung ſolcher Betrachtungen uns jetzt als ſelbſtverſtändlich erſcheint, wurde ſie doch erſt ſpät gemacht. Wir denken jetzt nicht mehr daran, wie lange die als ſicherſte angeſehenen Angaben über die dem Rohrzucker, dem Stärkmehl und der daraus zu erhaltenden Zuckerart, dem Milchzucker, dem Gummi u. A. zukommenden Formeln ſelbſt für die Gährung, namentlich aber für den Uebergang einer ſolchen Subſtanz in eine andere keineswegs eine einfachere Erklärung gewährten, und daß erſt 1834 Liebig unter Berichtigung und beſſerer Deutung der früher erhaltenen analytiſchen Reſultate Das, was vorher verworren ſchien, zu Einfachheit brachte.

Außer der Feſtſtellung der atomiſtiſchen Formeln beſchäftigten die Chemiker aber auch andere Fragen: namentlich die, welche principielle Verſchiedenheit den organiſchen Verbindungen im Gegenſatze zu den unorganiſchen zukomme, und, welche Beſtandtheile als nähere in den erſteren enthalten ſeien. Die Berichterſtattung hierüber nehme ich, an das bereits Dargelegte anknüpfend, hier wieder auf.

Von Dem, was die im Vorhergehenden mitgetheilten früheren Ausſprüche über die organiſchen Verbindungen enthielten, iſt hier zunächſt Eines in's Auge zu faſſen: was dieſe Verbindungen von den unorganiſchen unterſcheide. — Der Urſprung in dem Sinne, ob eine oder die andere Verbindung in dem Pflanzen- oder Thierreich oder ob ſie in dem Mineralreiche vorkomme, konnte es nicht ſein; wäre es nöthig, Angaben darüber zu machen, daß Dies ſchon gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts erkannt war, ſo würde ich noch einmal an Lavoiſier's Aeußer-

ung bezüglich der Phosphorsäure (vgl. S. 527) erinnern. — Eine scharfe Unterscheidung war auch danach nicht gegeben, wie die einen und die anderen Verbindungen entstehen. Wenn Berzelius 1811 (vgl. S. 533) meinte, daß nach Art der organischen Verbindungen zusammengesetzte Substanzen sich nur sehr selten aus rein unorganischen durch Anwendung chemischer Hülfsmittel hervorbringen lassen und ihre Bildung der organischen Natur vorbehalten sei, so schloß doch Dies nicht aus, daß einzelne wirklich als organische zu betrachtende Substanzen als doch aus unorganischen durch chemische Hülfsmittel hervorzubringend betrachtet wurden. — Die Art der Zusammensetzung erschien eigentlich damals noch als das sicherste Unterscheidungsmerkmal abgebend: daß die unorganischen Verbindungen immer binär zusammengesetzt seien, die organischen Substanzen hingegen ternäre, quaternäre u. s. w. Verbindungen seien und keine binäre Gliederung haben, wie Berzelius 1811 und 1813 (vgl. S. 533 u. 534 f.) meinte. — Aber alle diese Unterscheidungsprincipien hielten nicht lange vor. Ihrem Ursprung nach und nach der Art der Zusammensetzung, wie man diese zuerst erkannt zu haben glaubte, zu den organischen Substanzen zu rechnende Substanzen wurden als binär zusammengesetzt erkannt. Für eine Pflanzensäure: die Oxalsäure, an welcher Berzelius 1813 (vgl. S. 534 f. u. 538) die eigenthümlich complicirte Zusammensetzung eines organischen Atoms verdeutlichen zu können glaubte, wurde von 1815 an durch Dulong's und Döbereiner's Untersuchungen nachgewiesen und seit 1821 nach Berzelius' Bestätigung anerkannt, daß sie so einfach zusammengesetzt ist wie eine Mineralsäure: in dem Zustande, wie sie in wasserfreien Salzen neben einer Base enthalten ist, nur Kohlenstoff und Sauerstoff enthält. Die früheste bekannten gasförmigen Kohlenwasserstoffe: das Sumpfgas und das ölbildende Gas, hatte man zu den unorganischen Verbindungen gestellt: als binär, aus zwei Elementen zusammengesetzte Verbindungen; aber das in Pflanzen hervorgebrachte Terpentinöl wie das als ihm ähnlich erkannte Erdöl hatte man den organischen Verbindungen

zugerechnet; da wurde für das letztere 1817 durch Sauſſure, für das erſtere 1818 durch Houton-Labillardière nachgewieſen, daß Kohlenſtoff und Waſſerſtoff die einzigen in die Zuſammenſetzung eingehenden Elemente ſind. Während früher für die ſ. g. blauſauren Verbindungen nach der Entſtehungsweiſe derſelben durch Zerſetzung thieriſcher Subſtanzen angenommen worden war, ſie ſeien als der Thierchemie und mit dieſer als der organiſchen Chemie angehörig zu betrachten, gab die Erkenntniß ihrer Zuſammenſetzung ſeit Gay-Luſſac's, 1815 veröffentlichter Unterſuchung Vielen Grund dafür ab, ſie ſeien als Cyanverbindungen und das Cyan ſelbſt als ein aus zwei Elementen nach einfachem Verhältniß zuſammengeſetzter Körper der unorganiſchen Chemie zuzutheilen; aber was man damit für die Claſſification der unorganiſchen und der organiſchen Verbindungen gewahrt zu haben glaubte, ging wieder nach einer anderen Seite hin verloren, als Wöhler 1828 entdeckte, daß aus einer da als eine unorganiſche betrachteten Säure, der Cyanſäure, und Ammoniak ſich eine eminent organiſche Verbindung, der Harnſtoff künſtlich darſtellen läßt. Doch mit der Erwähnung der letzteren Entdeckung gehe ich ſchon über die Zeit hinaus, für welche ich zunächſt hier anzugeben habe, welche Unterſcheidungsprincipien man für die organiſchen und unorganiſchen Verbindungen aufrecht halten zu können glaubte. Daß die Grenze zwiſchen dieſen beiden Abtheilungen oft ſchwer wahrnehmbar ſei, wurde gegen das Ende des zweiten Decenniums unſeres Jahrhunderts nicht verkannt. In ſeinem Handbuch der theoretiſchen Chemie ſprach ſich z. B. L. Gmelin 1817 dahin aus, beide Arten von Verbindungen ſeien ſtreng auseinander zu halten, obgleich bis jetzt deren Unterſchied beſſer gefühlt als definirt werden könne. Für die organiſchen betrachtete auch er als charakteriſtiſch, daß ſie nicht binär gegliedert ſondern mindeſtens ternäre ſeien, nicht nach ſo einfachen Verhältniſſen der Miſchungsgewichte der Elemente zuſammengeſetzt, wie die unorganiſchen, nicht wie dieſe künſtlich darſtellbar. Auch er rechnete damals und noch ſpäter während längerer Zeit ſolche Verbindungen

wie Sumpfgas, ölbildendes Gas, Cyan u. a. zu den unorganischen.

Was der Zusammensetzung der organischen Verbindungen eigenthümlich sei, wurde indessen auch bald wieder in einer Weise aufgefaßt, welche an Lavoisier's Betrachtung der sauerstoffhaltigen organischen Substanzen als niederer oder höherer Oxydationsstufen zusammengesetzter Radicale (S. 521 f.) anknüpfte. Wie sich Berzelius vorher (S. 533 ff.) über die Constitution der organischen Verbindungen ausgesprochen hatte, ließ sich allerdings eine Annäherung seiner Ansichten an die Lavoisier's nicht erwarten. Fremd geblieben waren die letzteren Berzelius nicht; Dieser scheint vielmehr ursprünglich von ihnen ausgegangen zu sein, denn 1811*) sprach er von seinen wiederholten aber erfolglosen Versuchen, mittelst der galvanischen Säule das brennbare Radical der vegetabilischen Säuren von dem Sauerstoff abzuscheiden. Diese Ansichten nahm Berzelius 1816 wieder auf, wo auch er**) zwei Arten von Säuren unterschied: solche, die neben Sauerstoff einen unzerlegbaren Körper enthalten — alle diese Säuren mit einfachem Radical nenne man Mineralsäuren —, und solche, deren Radical zusammengesetzt sei. Letztere Säuren werden größtentheils in organischen Körpern: in Thieren und Pflanzen hervorgebracht; bezüglich der Verschiedenheit der Producte der unorganischen und der organischen Natur habe sich ergeben, daß alle sauerstoffhaltigen unorganischen Verbindungen ein einfaches Radical haben, alle solche organischen ein zusammengesetztes, und Säuren mit zusammengesetzten Radicalen und Säuren organischen Ursprungs seien also gleichbedeutende Ausdrücke.

In gleichem Sinne sprach sich Berzelius in der folgenden Zeit aus. In seinem Versuch über die Theorie der chemischen

*) Journal de physique, T. LXXIII, p. 468; auch Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 471.

**) In seinen Elementen der Chemie der unorganischen Natur, übersetzt von Blumhof, I. Theil, S. 428 u. 569 ff.

Proportionen (1818; vgl. S. 332 f.)*) werden zwar auch die vorher von ihm vertretenen Anſichten vorgebracht, ſo namentlich, daß die einfachſten organiſchen Atome aus wenigſtens drei Elementen beſtehen (von welcher Regel, wie er jetzt zufügte, vielleicht Ausnahmen zu ſtatuiren ſeien, wenn es ſich beſtätigen ſollte, daß gewiſſe flüchtige Oele nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſtehen), deren keines in dem Zuſammenſetzungsverhältniß die Rolle der Einheit zu übernehmen brauche; und mit Rückſicht auf die bei ihm jetzt zu feſter Geſtaltung gekommene electrochemiſche Theorie wird nun auch als die unorganiſchen und die organiſchen Verbindungen unterſcheidend hervorgehoben, daß in den erſteren die Elemente ihren electrochemiſchen Charakter durchweg beibehalten, in den letzteren ihn kaum erkennen laſſen. Aber gerade das dieſer Theorie Entſprechende: daß nach ihr alle Verbindungen binäre Gliederung haben müſſen, ſucht er doch auch für die organiſchen Verbindungen durchzuführen**): ſo wie jedes unorganiſche Oxyd müſſe auch jede ſauerſtoffhaltige organiſche Subſtanz als in Sauerſtoff und ein organiſches Radical electriſch theilbar betrachtet werden, wenn gleich zunächſt, namentlich weil die organiſchen Radicale meiſtens nicht für ſich darſtellbar ſeien, dieſe electriſche Theilung nur in der Vorſtellung möglich ſei. — Die von Berzelius dann ſo beharrlich feſtgehaltene Betrachtung der organiſchen Verbindungen nach dem Muſter der als beſſer erkannt beurtheilten unorganiſchen hatte er da ſchon begonnen, boten ſich ihr auch für einzelne Fälle beſondere Schwierigkeiten. Ich erinnere daran, daß er damals noch das Atom der Oxalſäure im ſ. g. waſſerfreien Zuſtande der letzteren als aus H + 12C + 18O beſtehend anſah; eine Durchführung der Vergleichung der Salze dieſer und anderer Säuren war ihm nur dadurch möglich, daß er in den Formeln der erſteren $^1/_6$ des Atomes der Oxalſäure als 1 Atom anderer Säuren entſprechend hinſtellte.

---

*) S. 28, 45, 101 der deutſchen Ueberſetzung.

**) Daſelbſt, S. 104.

Bei solchen Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen: daß in den sauerstoffhaltigen sich zusammengesetzte Radicale annehmen lassen, blieb Berzelius bis um 1830 stehen, ohne jedoch auf eine speciellere Betrachtung dieser hypothetischen Radicale einzugehen noch etwa das nämliche Radical in verschiedenen Verbindungen aufzusuchen. An Dem, was er bereits 1816*) ausgesprochen hatte, hielt er immer noch fest: dasselbe Radical sei nur nach Einem Verhältnisse der Vereinigung mit Sauerstoff fähig, und mit dem Hinzukommen von Sauerstoff werde auch immer die Zusammensetzung des Radicals abgeändert. Bei einer solchen Auffassung bot eine besondere Beachtung des letzteren wenig Interesse, und wenn auch für die später ausgebildete Radicaltheorie immer noch ein Keim bewahrt war, kam dieser doch gegen 1830 noch nicht zu weiterer Entwickelung.

Ohne erheblicheren Einfluß auf die Betrachtung, daß in eigentlichen organischen Verbindungen Atomgruppen enthalten sein mögen, die sich bezüglich der Vereinigung elementaren Atomen ganz ähnlich verhalten, war auch Das geblieben, was über die Existenz solcher Atomgruppen in Verbindungen erkannt worden war, welche man zwar ursprünglich nach ihrer Entstehungsweise der Thier- oder der Pflanzenchemie und damit der organischen Chemie zugetheilt hatte, nach Bekanntschaft mit der einfacheren Zusammensetzung derselben aber zu den unorganischen Körpern rechnete oder doch als an der Grenze zwischen diesen und den organischen stehend ansah. Die Existenz derartiger und zwar für sich darstellbarer Atomgruppen erschien von 1815 an fast Allen als nachgewiesen durch das über die Blausäure und die Verbindungen derselben bekannt Gewordene, und Einzelnen als wahrscheinlich gemacht durch das bei der Untersuchung der oxalsauren Salze Gefundene. Gay-Lussac hob 1815 bei der Veröffentlichung seiner Forschungen über das Cyan**) die Ana-

*) A. S. 547, Anmerk.** a. O., S. 569 ff.

**) Annales de chimie, T. XCV, p. 136.

logie desſelben mit dem Chlor und dem Jod hervor: daß das Cyan als zuſammengeſetztes Radical nach dem nämlichen Volumverhältniß eine Waſſerſtoffſäure bilde, wie die beiden unzerlegbaren Radicale, daß die Verbindungen aller dieſer Radicale mit Metallen analoge ſeien; eine beſondere Benennung, nicht eine wie für gewöhnliche Verbindungen die Zuſammenſetzung angebende, gebühre dem in der Blauſäure mit Waſſerſtoff vereinigten Radical, da es, obgleich zuſammengeſetzt, ſich doch wie ein einfacher Körper verhalte, und gerade unter dieſem Geſichtspunkt eröffne die Bekanntſchaft mit dem Cyan ein neues Unterſuchungsgebiet. Große Erwartungen knüpften Einzelne ſofort an dieſe Erkenntniß; ſo 1816 derjenige Forſcher, welcher zuerſt (vgl. S. 460) in den Ammoniakſalzen die Exiſtenz eines zuſammengeſetzten Metalles annahm. Ampère nahm damals*) auf die von Gay-Luſſac zuerſt erfaßte Theorie der Körper Bezug, welche zwar zuſammengeſetzt ſind aber ſich doch wie unzerlegbare verhalten und zwar wie ſolche, welche man als die die Verbrennung unterhaltenden bezeichne; zwei derartige Körper kenne man: das Cyan und die Kohlenſäure (vgl. S. 492), aber die Auffindung noch anderer ſei ſehr wahrſcheinlich.

Doch nach ſolchen und ſpeciell nach den etwa in einfacheren organiſchen Verbindungen mit Sauerſtoff u. A. vereinigten Radicalen wurde in der nächſtfolgenden Zeit nicht einmal geſucht. Bevor ich darlege, wie ein Intereſſe für Betrachtungen in dieſer Richtung wieder erwuchs, habe ich einer anderen Auffaſſung zu gedenken, welche von 1815 an mehreren Chemikern als eine nützliche oder der Wahrheit entſprechende erſchien: daß die Atome organiſcher Verbindungen als nähere Beſtandtheile einfacher zuſammengeſetzte, als unorganiſche angeſehene Atome oder auch ſolche Atome neben elementaren enthalten. An eine alte Anſicht über die Conſtitution der organiſchen Körper lehnte dieſe Auffaſſung an: daß in ihnen das brennbare und das wäſſerige

*) Annales de chimie et de physique, T. II, p. 12.

Princip enthalten seien (vgl. S. 520). Wo Lavoisier in seinem Traité de chimie (1789) von der geistigen Gährung handelte, sprach er sich darüber aus, wie schwer es ihm gewesen sei, von dieser Vorstellung abzugehen, nicht mehr fertig gebildetes Wasser sondern nur die Elemente des Wassers als mit Kohlenstoff zu Zucker vereinigt zu betrachten. Aber diese Vorstellung drängte sich, wenn auch nur als eine formal zulässige, später wieder vor. Auf sie nahmen in diesem Sinne, ohne daß sie sie als der Wahrheit entsprechend anerkennen wollten, Gay-Lussac und Thénard 1810*) bei der Veröffentlichung ihrer Untersuchungen über die Zusammensetzung organischer Körper (vgl. S. 530) Bezug, und sie unterschieden da Körper, welche außer Kohlenstoff nur Wasser oder außerdem noch Sauerstoff oder Wasserstoff enthalten. Daß man die Essigsäure als aus Kohlenstoff und Wasser, und nach welchem Volumverhältniß der gasförmigen Bestandtheile, betrachten könne, erörterte Gay-Lussac 1814**), und von noch größerem Einflusse war, wie er 1815 (vgl. S. 531) sich darüber aussprach, daß und nach welchem Volumverhältnisse sich der Alkohol und der Aether als aus ölbildendem Gas und Wasserdampf, der Zucker als aus Kohlenstoffdampf und Wasserdampf bestehend ansehen lasse. Mit mehr Zuversichtlichkeit suchte Döbereiner 1816***) nachzuweisen, welche einfachere Bestandtheile: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas u. A., in organischen Verbindungen enthalten seien: daß (nach s. g. Aequivalenten-Schreibart) die wasserfreie Oxalsäure $CO + CO^2$, der Zucker $CO^2 + CH^2$, der Alkohol $CO^2 + 3CH^2$ sei, und Andere brachten dann ähnliche, für denselben Körper öfters zu verschiedenen Resultaten führende Speculationen vor. Vor solchen Vorstellungen, als unsicheren und nicht durchzuführenden, warnte Berzelius schon 1818 in seinem Versuche über die Theorie der chemischen Proportionen und später

*) Recherches physico-chymiques, T. II, p. 322.

**) Annales de chimie, T. XCI, p. 148.

***) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XVI, S. 105; Bd. XVII, S. 188.

wiederholt: ſo als Döbereiner 1822 ſeine Anſichten über die Conſtitution der Ameiſenſäure (ſie ſei waſſerfrei HO + 2CO) und mehrere Pflanzenſäuren dargelegt hatte; er geſtand ihnen ein gewiſſes Intereſſe zu, ſofern ſie für die Zuſammenſetzung mancher Körper einen faßlichen und leicht zu behaltenden Ausdruck abgeben, aber ſie ſeien nicht anwendbar bei der Mannigfaltigkeit der aus wenigen Elementen ſich zuſammenſetzenden organiſchen Verbindungen und unvereinbar mit der electrochemiſchen Theorie.

Eine erhöhte Bedeutung gewann aber bald die Lehre, daß der Aether und der Alkohol aus ölbildendem Gas und Waſſer beſtehen. Für den Aether war ſeit 1815 feſtgeſtellt, daß er ſich aus dem Alkohol durch Austreten von Waſſer aus dieſem bildet. Für andere Aetherarten, an deren Zuſammenſetzung die zu der Darſtellung derſelben angewendete Säure Antheil nimmt, galt damals noch die Meinung, ſie ſetzen ſich aus Alkohol und Säure zuſammen, und ſtreitig war nur, ob dieſe Subſtanzen getrennt in den ſ. g. zuſammengeſetzten Aethern als nähere Beſtandtheile derſelben enthalten ſeien, oder nur ihren Elementen nach und zu Einem Ganzen vereinigt. Zweifel an der, auch von Gay-Luſſac 1814 noch getheilten Anſicht, daß die Aether der Chlor- und der Jodwaſſerſtoffſäure ſich einfach aus dieſen Säuren und Alkohol zuſammenſetzen, kamen aber in demſelben Jahre dieſem Forſcher, als er die Dampfdichten jener Aetherarten beſtimmt hatte. Daß der Chlorwaſſerſtoffſäureäther ſauerſtoffrei iſt und als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Chlorwaſſerſtoffſäure betrachtet werden kann, zeigten dann, 1816, Robiquet und Colin. Die mit Sauerſtoffſäuren dargeſtellten zuſammengeſetzten Aether hielt man noch für beſtehend aus Alkohol und waſſerfreier Säure oder — was Berzelius 1825 als das Wahrſcheinlichere anſah — aus Aether und Säurehydrat.

Daß das Waſſer, über deſſen Vereinigtſein mit Aether zu Alkohol oder mit waſſerfreier Säure zu Säurehydrat die Anſichten auseinandergingen, in ſolchen zuſammengeſetzten Aethern gar nicht vorhanden iſt, zeigten Dumas und Boullay

d. J. 1828 in einer Untersuchung*), deren Resultate von der größten Wichtigkeit für die Entwickelung der organischen Chemie gewesen sind. Zu dieser Erkenntniß kamen sie durch genauere Analysen der Aether der salpetrigen Säure und mehrerer Pflanzensäuren; sie bestätigten sie durch die Bestimmung der Dampfdichten und durch die Ermittelung der Gewichtsverhältnisse zwischen dem in solchen Aethern neben wasserfreier Säure Enthaltenen und dem bei Zersetzung mit wässerigem Alkali zu erhaltenden Alkohol. Der theoretischen Deutung der Resultate legten sie Gay-Lussac's Ansicht zu Grunde, daß der Aether ein erstes, der Alkohol ein zweites Hydrat des ölbildenden Gases sei. Das letztere verhalte sich wie eine starke Base, ganz ähnlich wie das Ammoniakgas, und C^4H^4 (wiederum nach der s. g. Aequivalenten-Schreibart) sättige eben so viel Säure wie NH^3, gehe eben so wie dieses Verbindungen mit Säuren ein, zusammen mit 1 Aeq. Wasser in die Vereinigung mit wasserfreien Sauerstoffsäuren.

Eine Parallelisirung organischer Verbindungen mit unorganischen, eine Umfassung einer großen Gruppe der ersteren unter einem einheitlichen Gesichtspunkte war hier gegeben, wie sie in der Chemie kaum je vorher da gewesen war, und Beachtung wurde dieser Auffassung in gebührendem Maße zu Theil. Zustimmung nicht überall; speciell nicht bei Berzelius, welcher sofort in seinem Jahresberichte hervorhob, daß solche Vergleichungen, wenn auch schematisch zulässig, doch den Eigenschaften der Körper — den so ganz verschiedenen des ölbildenden Gases und des Ammoniaks — zu wenig Berücksichtigung schenken und bei deren Beachtung zu wenig Unterstützung dafür finden, daß man die ihnen entsprechenden Formeln für die da behandelten organischen Verbindungen als wirklich die Constitution derselben angebend ansehen dürfe. Eine Reaction gegen diese Betrachtungsweise machte sich auch bald geltend, welche an schon früher aufgestellte Behauptungen anknüpfen konnte. Dumas und

*) Annales de chim. et de phys., T. XXXVII, p. 15.

Boullay verglichen einen zuſammengeſetzten Beſtandtheil organiſcher Subſtanzen, das ölbildende Gas, mit einem zuſammengeſetzten unorganiſchen Körper, dem Ammoniak, als ſich analog verhaltend. Die Anſicht, welche dieſer Betrachtungsweiſe entgegengeſtellt wurde, beruhte auf der Vergleichung zuſammengeſetzter Beſtandtheile oder Radicale mit unzerlegbaren Körpern als ſich ähnlich verhaltender.

Die Entwickelung dieſer Anſicht in derjenigen Weiſe, in welcher dieſelbe einen ſo mächtigen Einfluß auf die Ausbildung unſerer Wiſſenſchaft ausgeübt und zu Reſultaten geführt hat, die bei abermaligen Umgeſtaltungen der chemiſchen Lehren in das dann für richtig Gehaltene übergingen und jetzt noch in vielen Fällen für die Angabe der Conſtitution organiſcher Verbindungen in Anwendung ſind, — dieſe ſpätere Entwickelung der Radicaltheorie begann bald nach 1830. Mit den anderen damals vertretenen Vorſtellungen über die Conſtitution der organiſchen Verbindungen hatte ſich dieſe Theorie zu meſſen, in der Deutung der Beziehungen zwiſchen verſchiedenen Körpern und auch in der Erklärung, auf was die chemiſche Verſchiedenheit ſolcher Verbindungen beruhe, die aus denſelben Elementen nach dem nämlichen Verhältniſſe zuſammengeſetzt ſind. Daß es ſolche Verbindungen gebe, war erſt gegen 1830 zu voller Anerkennung gekommen; die Berichterſtattung darüber, wie dieſe Erkenntniß gewonnen wurde, iſt hier einzuſchalten.

Daß die Ungleichartigkeit der verſchiedenen Körper beruhe auf ungleicher Zuſammenſetzung derſelben: aus verſchiedenen Elementen oder aus den nämlichen Elementen nach verſchiedenem Verhältniſſe derſelben, war die gegen das Ende des vorigen und in dem Anfang unſeres Jahrhunderts allgemein angenommene Lehre. Für einzelne Subſtanzen, namentlich für Kalkſpath und Arragonit (vgl. S. 398 ff.), war zwar bei weſentlich verſchiedener Kryſtallform die qualitative und quantitative Zuſammenſetzung gleich gefunden, aber ohne daß deßhalb die Gültigkeit jener Lehre in Zweifel gezogen worden wäre. Ohne Einfluß

blieb, daß Thénard und Biot 1807 (vgl. S. 403) mit Bezugnahme auf die eben genannten Mineralien von der Möglichkeit sprachen, daß dieselben kleinsten Theilchen von Bestandtheilen sich nach dem nämlichen Verhältnisse in verschiedener Weise vereinigen können. Keine Beachtung fand die von Steffens 1813 ausgesprochene, von ihm selbst bald wieder zurückgenommene Vermuthung*), in dem einen dieser Mineralien könne eine sauerstoffreichere Säure des Kohlenstoffs mit einer niedrigeren, in dem anderen eine sauerstoffärmere Säure mit einer höheren Oxydationsstufe des Erdmetalls verbunden sein.

Zu der Bekanntschaft mit Körpern von gleicher Elementarzusammensetzung, welche Verschiedenheit physikalischer Eigenschaften zeigen, kam aber auch die mit solchen, deren chemisches Verhalten ein verschiedenes ist. Von 1811 an hatten Berzelius, H. Davy u. A. wahrgenommen, daß gewisse Substanzen: antimonsaure Salze, Zirkonerde, Chromoxyd z. B., nach dem Entwässern stärker erhitzt erglimmen und nun viel größeren Widerstand gegen die Einwirkung chemischer Agentien zeigen als vorher; eine Erklärung hiefür glaubte Berzelius 1818 bei der Entwickelung seiner electrochemischen Theorie durch die Annahme zu geben, die Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten zwischen den Bestandtheilen solcher Verbindungen könne eine weniger vollständige oder eine vollständigere sein (vgl. S. 512). Das Umgekehrte: daß gewisse Silicate krystallisirt durch Säuren nicht, wohl aber nach vorausgegangener Schmelzung zersetzt werden, beobachtete dann Kobell 1825. Aber auch in solchem ungleichen chemischen Verhalten gleich zusammengesetzter Verbindungen fand man noch keinen Grund, diese als wirklich chemisch verschiedene Körper zu betrachten. Die Gültigkeit der älteren Lehre blieb im Allgemeinen anerkannt, selbst als für einfachste Verbindungen tiefer gehende Verschiedenheit des chemischen Verhaltens bei gleicher Zusammensetzung nachgewiesen

*) Handbuch der Oryktognosie, Bd. II, S. 116 u. 293; vgl. Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XXVI, S. 364.

war. Daß man bisher für das aus dem Zinn mittelſt Salpeterſäure zu erhaltende und für das aus dem Spiritus fumans Libavii auszuſcheidende Oxyd jenes Metalles gleiche Zuſammenſetzung angenommen habe, mit welcher Anſicht das ungleiche chemiſche Verhalten der beiden Präparate in Widerſpruch ſtehe, hatte Berzelius 1812 dahin berichtigen zu ſollen geglaubt, daß das erſtere 2-, das letztere aber $^3/_2$mal ſo viel Sauerſtoff enthalte als das Zinnoxydul; aber was Gay-Luſſac 1816 als wahrſcheinlicher betrachtete: die gleiche Zuſammenſetzung des nach beiden Weiſen erhaltenen Zinnoxydes, ſetzte Berzelius ſelbſt 1817 außer Zweifel. Dieſes unerwartete Reſultat ließ ihn da noch einmal unterſuchen, ob die früher wahrgenommene Ungleichheit des chemiſchen Verhaltens dieſen zwei Arten von Zinnoxyd wirklich zukomme; er fand ſie beſtätigt, und daß ſie ſelbſt nach dem Eingehen des einen und des anderen Oxydes in Verbindungen fortbeſteht. Als zwei chemiſch verſchiedene Körper, nicht etwa ſo wie das Chromoxyd vor und nach dem Glühen ungleich ſich verhaltend, ſeien dieſe beiden Arten Zinnoxyd zu betrachten, urtheilte damals Berzelius; als eine ſehr merkwürdige Thatſache hob er Dies auch in der nächſtfolgenden Zeit hervor, aber doch nur als eine unerklärbare Ausnahme von Dem, was er immer noch als das Geſetzliche betrachtete.

Berzelius, vorſichtig und mißtrauiſch bezüglich der Annahme gleicher atomiſtiſcher Zuſammenſetzung bei chemiſch verſchiedenen Körpern, trat zu jener Zeit noch nicht den Anſichten Solcher zu, welche unter der Vorausſetzung, daß derartige Körper von gleicher Zuſammenſetzung exiſtiren, ſich über die Urſache der chemiſchen Verſchiedenheit in allgemeinerer oder bis ins Einzelne gehender Weiſe äußerten. Gay-Luſſac hatte ſchon 1814*) an die Erwähnung, die Zuſammenſetzung der (ſ. g. waſſerfreien) Eſſigſäure ſei nicht merklich von der der Holzfaſer verſchieden, die Bemerkung geknüpft, es ſei Dies ein neuer Beweis dafür, daß die Anordnung der kleinſten Theilchen in einer Verbindung

*) Annales de chimie, T. XCI, p. 149.

von dem größten Einfluß auf den chemiſchen Charakter der letzteren ſei, und zu dieſer Schlußfolgerung führen auch Zucker, Gummi und Stärkmehl, welche Subſtanzen gleichfalls ſehr verſchiedene Eigenſchaften beſitzen, obgleich ſie aus denſelben Elementen nach dem nämlichen Verhältniſſe zuſammengeſetzt ſeien. Dieſem Einfluſſe ſchenkte Chevreul Beachtung, als er 1818*) definirte, was unter den zuſammengeſetzten Körpern als eine Species zu betrachten ſei: eine aus den nämlichen Elementen nach dem nämlichen Verhältniß und in der nämlichen Anordnung gebildete Subſtanz. Etwas Beſtimmteres über die Anordnung der Elemente in Verbindungen von gleicher atomiſtiſcher Zuſammenſetzung wurde da noch nicht angegeben. Ohne Beachtung blieb, was 1819**) Kaſtner und Meinecke darlegten: der Erſtere, daß mehrere organiſche Verbindungen nach gleichem Verhältniß aus elementaren Atomen aber aus verſchiedenen näheren Beſtandtheilen zuſammengeſetzt ſein können, Stärkmehl (nach ſ. g. Aequivalenten-Schreibart) $2C + 2HO$, Gummi $CH + CO + HO$, Zucker $CH^2 + CO^2$ ſolche Verbindungen von der gemeinſamen Formel $C^2H^2O^2$ ſeien; der Letztere, daß oxalſaure Oxyd- und kohlenſaure Oxydulſalze derſelben Metalle gleiche Elementarzuſammenſetzung beſitzen können. Das waren einerſeits Vermuthungen, vor welchen Berzelius (vgl. S. 551 f.) als unzuläſſigen warnte und für welche ſelbſt die vorausgeſetzte Gleichheit der Elementarzuſammenſetzung gewiſſer Körper beſtreitbar war, und andererſeits Speculationen, welchen die Unterſtützung durch Thatſachen fehlte.

Zu ſolchen noch unreifen Vorſtellungen über die Exiſtenz von Verbindungen, die wir jetzt als metamere benennen, waren aber auch ſchon Vermuthungen über die Exiſtenz jetzt als polymere bezeichneter Körper gekommen. Daran zu glauben, daß es chemiſch verſchiedene Verbindungen geben könne, welche in ihren kleinſten Theilchen dieſelben elementaren Atome in dem

*) Dictionnaire des sciences naturelles, T. X, p. 522.

**) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phyſ., Bd. XXVI, S. 257 u. 365.

nämlichen Verhältniß aber in ungleicher Anzahl enthalten, hätte ſchon frühe Veranlaſſung bieten können, wie Einzelne darüber dachten, daß nicht immer der einfachſte Ausdruck des Atomverhältniſſes angebe, wie viele elementare Atome zu 1 At. Atom einer Verbindung enthalten ſeien. Dalton ſah es ſchon 1814 (vgl. S. 370) als möglich an, das Atom des ölbildenden Gaſes könne 2C + 2H (C = 6, H = 1) ſein. Berzelius, welcher für unorganiſche Verbindungen Dalton's Anſicht ſo lebhaft widerſprach (vgl. daſelbſt), theilte ſie doch für die als organiſche zu betrachtende; die Möglichkeit multipler Formeln geſtand er implicite 1815 zu, wenn er ſagte *), die Zahlen der in 1 At. einer organiſchen Subſtanz enthaltenen elementaren Atome ſeien keineswegs nothwendig durch den einfachſten Ausdruck des Verhältniſſes gegeben, 1 At. Stärkmehl müſſe nicht aus 7C + 13H + 6O (welches Verhältniß er damals für dieſe Subſtanz aus ſeinen Verſuchen folgerte; C = 6, H = 0,5; O = 8) beſtehen, ſondern könne auch das Dreifache hiervon enthalten. Die Möglichkeit der Exiſtenz verſchiedener zuſammengeſetzter Atome, deren Formeln verſchiedene Multipla eines und desſelben Ausdrucks für das einfachſte Verhältniß ſind, wäre daraus zu folgern geweſen. Dieſe Folgerung wurde indeſſen noch nicht gezogen; namentlich für einfachere Verbindungen blieb man noch bei den einfachſten Formeln, und Thomſon ſtand 1820 **) ziemlich allein mit der beſtimmt aufgeſtellten Behauptung, das ölbildende Gas ſei 2C + 2H (C = 6, H = 1). — Der Erkenntniß polymerer Beziehungen näherte ſich damals Dalton; bei der Unterſuchung der bei Zerſetzung des Oels durch ſtarke Hitze entſtehenden Gaſe fand er darin einen wie ölbildendes Gas mit Chlor verbindbaren Kohlenwaſſerſtoff, bezüglich deſſen er vermuthete, 2 At. des erſteren Gaſes möchten in 1 At. des neuen Kohlenwaſſerſtoffs enthalten ſein, und noch beſtimmter ſprach er dieſe Vermuthung, nachdem inzwiſchen (1821) Verſuche von

*) Annals of Philosophy, Vol. V, p. 273.

**) Daſelbſt, Vol. XVI, p. 251.

W. Henry die Existenz eines solchen höheren Kohlenwasserstoffs auch in dem Steinkohlengas nachgewiesen hatten, in einer Nachschrift zu jener Untersuchung aus.*) Doch blieb es noch unsicher, wie die hier erhaltenen Resultate richtig zu deuten seien.

Wie wenig hatte aber alles Vorausgegangene selbst hervorragendste Chemiker um diese Zeit dafür vorbereitet, an gleiche Zusammensetzung bei chemisch ganz verschiedenen Körpern zu glauben! Als Wöhler 1822 die Cyansäure in den Salzen derselben analysirt hatte und Liebig gemeinsam mit Gay-Lussac 1824 die nämliche Zusammensetzung für die in den knallsauren Salzen enthaltene Säure fand, war der Zweifel an der Richtigkeit des einen oder des anderen Resultates überwiegend. Nicht bei Gay-Lussac, welcher sich 1824 nach der Beachtung der Identität der Zusammensetzung dahin aussprach, für die mit so verschiedenen Eigenschaften begabten Salze der beiden Säuren sei anzunehmen, daß in ihnen die Elemente in verschiedener Weise verbunden seien. Wohl aber bei Berzelius; Dieser urtheilte, daß aus der Verschiedenheit der Eigenschaften unzweifelhaft eine Verschiedenheit der Zusammensetzung folge. Das wurde als das Wahrscheinlichere angesehen und bis 1826 als unentschieden, welche von den beiden Säuren einen kleineren Sauerstoffgehalt habe. Da erst war das zuerst erlangte Resultat durch erneute Untersuchungen Wöhler's und Liebig's so bestätigt, daß auch Berzelius in seinem Jahresbericht für 1826 meinte, es sehe so aus, als hätten die Salze beider Säuren wirklich gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Eigenschaften.

Ein anderes Beispiel dafür, daß Solches statthaben kann, hatte um diese Zeit Faraday kennen gelehrt. Bei seiner Untersuchung der durch starke Compression des Oelgases verdichteten

*) Dalton's Abhandlung über Oel und die daraus durch Hitze zu erhaltenden Gase wurde der Literary and Philosophical Society zu Manchester im October 1820 vorgelegt, in den Memoiren dieser Gesellschaft (Vol. IV) 1824 veröffentlicht. Die Nachschrift ist vom Mai 1823 datirt. Vgl. W. C. Henry's Memoirs of the Life and Scientific Researches of J. Dalton (London 1854), p. 145.

Flüſſigkeit*) ſchied Dieſer einen darin enthaltenen, bei mittlerer Temperatur unter gewöhnlichem Druck gasförmigen Kohlenwaſſerſtoff ab, welcher bei gleicher Elementarzuſammenſetzung mit dem ölbildenden Gas ein doppelt ſo großes ſpecif. Gewicht beſitzt und wie dieſes Gas ſich nach gleichen Volumen mit Chlor zu einer ölartigen Verbindung vereinigt, die aber auf dieſelbe Menge Chlor zweimal ſo viel Kohlenſtoff und Waſſerſtoff enthält, als das Oel des ölbildenden Gaſes. Faraday knüpfte an die Feſtſtellung dieſes Reſultates die Erwartung, daß man jetzt, auf die Exiſtenz von Körpern aufmerkſam gemacht, welche bei gleicher Elementarzuſammenſetzung doch verſchiedene Eigenſchaften zeigen, ſolche noch häufiger kennen lernen werde; auch an die Knallſäure und die Cyanſäure erinnerte er als hierher gehörig. — Auch da noch war Berzelius nicht überzeugt davon, daß es ſolche Körper gebe, bei welchen nicht das Verhältniß ſondern nur die Anzahl der in die Zuſammenſetzung je eines Atomes eingehenden elementaren Atome ungleich ſei. In ſeinem Jahresbericht für 1825 und noch ſpäter ſprach er ſich dahin aus, man dürfe Dies, was namentlich für die organiſche Chemie von ſo großer Wichtigkeit wäre, nur auf Grund ſtrengſter Prüfung und des ſicheren Nachweiſes einer größeren Zahl von Fällen zugeſtehen, und gerade für Kohlenwaſſerſtoffe könne man wohl bei weniger einfachen atomiſtiſchen Verhältniſſen die Zuſammenſetzung nahezu übereinſtimmend finden, ohne daß ſie wirklich die nämliche ſei.

Faraday's Erwartung ging aber bald in Erfüllung. Zunächſt waren es die Phosphorſäure und Verbindungen derſelben, für welche Thatſachen erkannt wurden, die man als hierher gehörig betrachtete. Was Gay-Luſſac 1816 wahrgenommen hatte: daß ein Kaliſalz dieſer Säure ſich nach dem Glühen wie ein ſchwerlösliches, einmal gelöſt wie ein leichtlösliches Salz verhalte, war zwar von ihm noch als auf Verſtärkung oder Aufhebung des Zuſammenhaltes zwiſchen den

*) Philosophical Transactions f. 1825, p. 440.

kleinsten Theilchen des nämlichen Salzes beruhend gedeutet worden. Aber als Engelhart 1825 die Reaction der freien Phosphorsäure gegen Eiweißlösung anders als vorher Berzelius gefunden hatte, ergab sich bei gemeinsamen Versuchen Beider, daß eine frisch bereitete Lösung vorher geglühter Phosphorsäure anders reagirt, als länger aufbewahrte, und Berzelius warf da die Frage auf, ob das Eingehen der Phosphorsäure in eine Verbindung mit Wasser die Ursache der Veränderung des Verhaltens sein möge. Dann fand Clark 1828, daß das gewöhnliche phosphorsaure Natron nach dem Glühen mit Silberlösung einen Niederschlag von anderer Farbe und anderer Zusammensetzung giebt als vorher, und daß aus der Lösung des geglühten Salzes nicht das ursprüngliche sondern ein phosphorsaures Natron von anderer Form und anderer Zusammensetzung krystallisirt; er ermittelte, daß der Uebergang des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons in das neue, als pyrophosphorsaures bezeichnete Salz auf dem Austreiben einer bei mäßigerem Erhitzen noch rückständig bleibenden kleinen Menge Wasser beruht, bezüglich dessen er es als möglich ansah, daß es in dem gewöhnlichen Salz nur seinen Elementen nach, nicht fertig gebildet enthalten sei. Daran schlossen sich weitere Wahrnehmungen von Berzelius, von Gay-Lussac über ungleiche Reactionen der Phosphorsäure, je nachdem die Lösung der geglühten Säure frisch bereitet oder länger aufbewahrt, je nachdem die Säure aus gewöhnlichem oder geglühtem Natronsalz ausgeschieden ist. Stromeyer, welcher 1830 die Verschiedenheit der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure ausführlicher untersuchte, betrachtete diese als auch darin sich zeigend, daß die beiden Säuren sich mit Basen nach charakteristisch verschiedenen (von ihm jedoch noch nicht richtig ermittelten) Verhältnissen zu neutralen Salzen vereinigen; daß die beiden Säuren auch quantitativ gleich zusammengesetzt sind, war da außer Zweifel gesetzt, wenn auch nur wenig erklärt mit dem Ausspruch, daß die Verschiedenheit auf der ungleichen Art der Vereinigung der Bestandtheile und auf der ungleichen Verdichtung bei der Verbindung derselben beruhe.

Zu dieſer Zeit, wo die ſo ſich befeſtigende Erkenntniß verſchiedener Arten von Phosphorſäure dazu beitrug, die Chemiker mit dem Gedanken vertrauter zu machen, daß wirklich verſchieden ſich verhaltende Verbindungen dieſelbe Elementarzuſammenſetzung beſitzen können, und wo auch Stromeyer die Wichtigkeit dieſer Erkenntniß namentlich für die organiſche Chemie hervorhob, kam noch ein, der letzteren unzweifelhaft zugehöriges Beiſpiel den bereits vorliegenden hinzu, und es gab den nächſten Anſtoß zu der ſeitdem allgemeinen Anerkennung ſolcher Verbindungen. Für eine ſeit 1819 als eigenthümlich unterſchiedene Pflanzenſäure, die nachher als Traubenſäure bezeichnete, fand Gay-Luſſac 1826, daß ſie ſich faſt genau nach demſelben Verhältniß mit Baſen vereinigt, wie die Weinſäure, und Berzelius 1830, daß beiden Säuren außerdem auch die nämliche Elementarzuſammenſetzung zukommt. Da*) ſagte ſich Berzelius los von Dem, was lange als Axiom in der Chemie angenommen worden ſei: daß Körper von gleicher qualitativer und quantitativer Zuſammenſetzung nothwendig auch gleiche chemiſche Eigenſchaften haben müſſen. Für einzelne ſolche Verbindungen ſei es durch Faraday's Unterſuchung (S. 559 f.) wahrſcheinlich gemacht, daß ihre Atome ungleiche Anzahlen derſelben und nach dem nämlichen Verhältniſſe vereinigten elementaren Atome enthalten; aber auch ſolche ſeien bekannt geworden, wo dieſe Erklärung nicht anwendbar ſei: zu den verſchiedenen Arten Zinnoxyd ſeien noch die Cyanſäure und die Knallſäure, dann die verſchiedenen Arten der Phosphorſäure, endlich in entſcheidendſter Weiſe die Weinſäure und die Traubenſäure gekommen, deren Salze bei Zuſammenſetzung aus Säure, Baſe und Waſſer nach dem nämlichen Verhältniß auch ungleiche Kryſtallform zeigen. Die Lehre vom Iſomorphismus gewinne jetzt eine Ergänzung: könne einerſeits die nämliche Anzahl Atome verſchiedener Elemente in gleicher Weiſe zuſammengefügt Verbindungen von

*) Poggendorff's Annalen der Phyſik und Chemie, Bd. XIX, S. 326; Jahresbericht, XI. Jahrgang (für 1830), S. 44.

gleicher Kryſtallform hervorbringen, ſo ſei jetzt nachgewieſen, daß auch die nämliche Anzahl Atome derſelben Elemente in ungleicher Weiſe zuſammengefügt Verbindungen von ungleicher Kryſtallform und verſchiedenen chemiſchen Eigenſchaften entſtehen laſſen kann. Verbindungen der letzteren Art nannte Berzelius jetzt iſomere, und bald nachher (in ſeinem Jahresbericht für 1831) unterſchied er noch polymere und metamere Verbindungen in den ſeitdem gebräuchlichen Bedeutungen dieſer Bezeichnungen.

Die Erklärung der Exiſtenz iſomerer Verbindungen wurde nun namentlich für die organiſche Chemie von Wichtigkeit. Dumas äußerte ſich über dieſen Gegenſtand 1831 *). Er hielt daran feſt, daß die Atome organiſcher Subſtanzen als aus binären Verbindungen zuſammengeſetzt zu betrachten ſeien; leicht laſſe ſich dann die Exiſtenz iſomerer organiſcher Körper begreifen, da die dasſelbe Atomgewicht beſitzenden ſich als aus verſchiedenen binären Verbindungen hervorgebracht denken laſſen, während in denen von ungleichen Atomgewichten dieſelben Verbindungen mehr oder weniger verdichtet ſeien. Die binäre Zuſammenfügung der Atome organiſcher Subſtanzen aus einfacheren Verbindungen entſpreche auch am Beſten der electrochemiſchen Theorie, welcher Dumas damals noch rückhaltlos zuſtimmte; man habe anzunehmen, daß dieſe Subſtanzen meiſtens den Kohlenſtoff in zwei verſchiedenen Zuſtänden in ſich enthalten, als electropoſitives Element in der einen, als electronegatives in der anderen der beiden eine ſolche Subſtanz zuſammenſetzenden binären Verbindungen. — Dieſe Anſichten entwickelte Dumas dann noch 1834 in dem V. Bande ſeines Handbuches der angewandten Chemie. Auch da erkannte er noch die electrochemiſche Theorie an, und daß die Annahme, chemiſche Verbindung könne nur zwiſchen zwei mit den entgegengeſetzten Electricitäten begabten Körpern ſtatthaben, die genügendſte Erklärung der Thatſachen abgebe.

*) In ſeinem an Ampère gerichteten Schreiben über die Iſomerie: Annales de chim. et de phys., T. XLVII, p. 324.

Er ſei beſtrebt, dieſe Grundlage der unorganiſchen Chemie in die organiſche überzutragen. Nur nach ihrer Entſtehungsweiſe: in organiſirten Körpern oder durch künſtliche Umwandlung ſo entſtandener Subſtanzen, ſeien die organiſchen Verbindungen von den unorganiſchen verſchieden; eine ſcharfe Trennung beider erſcheine ihm nicht als möglich, und unzuläſſig ſei es, die erſteren als in weſentlich anderer Art, als die letzteren, zuſammengeſetzt zu betrachten. Charakteriſtiſch ſei jedoch für viele organiſche Subſtanzen etwas bei unorganiſchen nur ſeltener Vorkommendes: das Zuſammengeſetztſein aus zwei in verſchiedenen electriſchen Zuſtänden befindlichen binären Verbindungen, welche ein gemeinſames Element einerſeits als poſitiven, andererſeits als negativen Beſtandtheil enthalten. Es würde zu weit führen, darauf einzugehen, wie Dumas ſeine Anſicht an einzelnen Subſtanzen erläuterte; nicht in weiterer Verfolgung dieſer Auffaſſung verwirklichte ſich die da von ihm ausgeſprochene Erwartung, daß bei vorſchreitender Entwickelung der Chemie die noch zwiſchen den organiſchen und den unorganiſchen Subſtanzen aufgerichtete Scheidewand fallen und gerade das bezüglich der erſteren Erkannte für das ganze Gebiet der Chemie zu ausgedehnterer Anwendung kommen werde.

Der in den erſten Jahren nach 1830 von Vielen getheilten Anſicht, daß die Atome organiſcher Subſtanzen aus einfacheren binären zuſammengeſetzt ſeien, — dieſer Anſicht trat nun die andere gegenüber, organiſche und unorganiſche Verbindungen ſeien in der Art als analog conſtituirte aufzufaſſen, daß zuſammengeſetzte Radicale in den erſteren an der Stelle von unzerlegbaren Körpern in den letzteren ſtehen. Wie Lavoiſier bereits ſich in dem Sinne dieſer Anſicht geäußert hatte, iſt S. 521 f. beſprochen worden, und dann (S. 535, 547, 549), wie Berzelius bald von dieſer Auffaſſung ſich entfernte, bald ihr wieder näher trat. Was er als ſeine Meinung in dieſer Beziehung kundgegeben hatte, bezog ſich hauptſächlich auf die Conſtitution der organiſchen Säuren, und mit Bezugnahme auf dieſe

urtheilte er bei der Besprechung der von Dumas vertretenen Lehre in seinem Jahresberichte für 1831, daß doch wohl nicht alle organische Substanzen als aus binären Verbindungen zusammengefügt zu betrachten seien; die organischen Säuren (in dem s. g. wasserfreien Zustand) seien offenbar Oxyde zusammengesetzter Radicale, und der Wahrheit möge man wohl am Nächsten kommen, wenn man die Atome der organischen Substanzen als zum Theil in dieser Art, zum Theil so, wie Dumas es für das Richtige halte, constituirt ansehe; von größter Wichtigkeit, aber in vielen Fällen nicht leicht, werde es sein, Anhaltspunkte für die Unterscheidung der einen und der anderen Zusammensetzungsart zu finden.

So oft schon früher von zusammengesetzten Radicalen in sauerstoffhaltigen Verbindungen die Rede gewesen war, war man doch auf eine speciellere Betrachtung der ersteren nicht eingegangen. Weiter vorgeschritten war man in der Anerkennung solcher Radicale, die sich selbst dem Sauerstoff ähnlich verhalten: sich mit Metallen, mit Wasserstoff vereinigen können. Ein solches Radical war das Cyan; nur von solchen zusammengesetzten Radicalen sprach Ampère 1816 (vgl. S. 550); an der Existenz eines solchen Radicals, des Schwefelcyans in den s. g. Verbindungen der schwefelhaltigen Blausäure zweifelte Berzelius nach seiner genaueren Untersuchung derselben 1820 nicht. Für eines dieser Radicale wurde aber auch nachgewiesen, daß es der Verbindung mit Sauerstoff zu einer Säure fähig sei; die Existenz der Cyansäure wurde durch Wöhler 1822 außer Zweifel gestellt, und Cyan und Sauerstoff wurden sofort als die näheren Bestandtheile der wasserfrei gedachten Säure angenommen. Was in dieser Säure als zusammengesetztes Radical mit Sauerstoff vereinigt sei, wurde deßhalb besonders beachtet, weil dieses Radical für sich darstellbar und als in anderen Verbindungen vorkommend bekannt war. Die in Säuren, welche als eigentliche organische galten, neben Sauerstoff anzunehmenden Radicale ebenso zu beachten, fehlte die Veranlassung, so lange sie weder isolirbar noch als in anderen Verbindungen vorkommend

nachgewieſen waren. Die Vorſtellung, daß und welche zuſammengeſetzte Radicale in ſolchen Verbindungen enthalten ſeien, gewann dann erſt Wichtigkeit, als das Vorkommen des nämlichen Radicals in verſchiedenen Verbindungen wahrſcheinlich gemacht wurde und die Annahme desſelben ſich als fruchtbringend dadurch erwies, daß die wechſelſeitigen Beziehungen dieſer Verbindungen nun in deutlichſter Weiſe hervortraten.

Die Entwickelung der Radicaltheorie in dieſer Richtung wurde 1832 durch Wöhler und Liebig's Unterſuchungen über das Radical der Benzoëſäure*) eingeleitet. Die Erforſchung, auf was der Uebergang des Bittermandelöls unter Sauerſtoffaufnahme in Benzoëſäure beruht, führte, wie dieſe Chemiker gleich im Eingange ihrer Abhandlung bemerkten, zu der Annahme, daß es einen, in ſeinem Verhalten gegen andere Agentien ſich ſtets gleichbleibenden, aus drei Elementen zuſammengeſetzten Körper gebe, welcher nicht allein als das Radical der Benzoëſäure ſondern auch als der, vielleicht am Wenigſten wechſelnde Grundſtoff einer Menge ähnlicher Verbindungen betrachtet werden könne. Die Ermittelung, daß die Zuſammenſetzung des Bittermandelöls der Formel $C^{14}H^{12}O^2$ ($C = 6$, $H = 0{,}5$, $O = 8$) entſpricht, die der kryſtalliſirten Benzoëſäure durch $C^{14}H^{12}O^4$, der an Baſen gebundenen durch $C^{14}H^{10}O^3$ ausgedrückt iſt, ließ erkennen, daß der Uebergang jenes Oeles in die kryſtalliſirte Säure einfach unter Zutreten von Sauerſtoff, in die waſſerfreie bei der Einwirkung von Alkalihydraten unter Auswechſelung von Waſſerſtoff gegen Sauerſtoff ſtatt hat. Aber noch andere, das Verhalten des Bittermandelöls betreffende Thatſachen berückſichtigend hielten Wöhler und Liebig es für natürlich, dieſes als eine Waſſerſtoffverbindung des Radicals der Benzoëſäure, der Atomgruppe $C^{14}H^{10}O^2$ zu betrachten, welches in der waſſerfreien Benzoëſäure mit Sauerſtoff vereinigt ſei, mit Chlor in der bei Behandlung des Bittermandelöls mit Chlor reſultirenden Flüſſigkeit. Namentlich die Erſetzbarkeit einer gewiſſen

*) Annalen der Pharmacie, Bd. III, S. 249.

Menge Waſſerſtoff in dem Bittermandelöl durch Chlor und ähnliche Elemente ſchien ihnen einen beſtimmten Beweis für die Annahme abzugeben, daß dieſe Menge Waſſerſtoff in einer beſonderen Art von Verbindung mit den anderen Elementen ſei, welche ſich durch die Anwendung des aus der unorganiſchen Chemie entlehnten Begriffes Radical mehr andeuten als ſcharf bezeichnen laſſe. Hervorgehoben wurde, daß alle bezüglich der vorgenannten Subſtanzen gefundenen Reſultate ſich um einen einzigen zuſammengeſetzten Körper gruppiren, welcher faſt in allen ſeinen Vereinigungsverhältniſſen ſeine Natur und ſeine Zuſammenſetzung nicht ändere; dieſe Beſtändigkeit, dieſe Conſequenz habe den Beweggrund dafür abgegeben, jenen Körper als einen zuſammengeſetzten Grundſtoff anzunehmen und dafür eine beſondere Bezeichnung, den Namen Benzoyl vorzuſchlagen.

Die Betrachtungsweiſe, zu welcher Wöhler und Liebig für die von ihnen unterſuchten Subſtanzen kamen, fand ſofort Zuſtimmung. Auch Berzelius*) ſprach ſich gleich nach dem Bekanntwerden mit den hier erlangten Reſultaten, welche er als die wichtigſten bisher in der Pflanzenchemie gewonnenen anſah, dahin aus, jetzt ſei zuerſt die Exiſtenz ternär zuſammengeſetzter Atome mit Sicherheit nachgewieſen, die ſich ſo wie unzerlegbare verhalten; einen neuen Tag laſſe für die Pflanzenchemie die Erkenntniß des in der Benzoëſäure enthaltenen Radicals anbrechen. — In der Anerkennung dieſes Radicals, des ſauerſtoffhaltigen Benzoyls, wich Berzelius ab von Dem, was ihm bisher als das allein Zuläſſige gegolten hatte: in einfacheren ſauerſtoffhaltigen Verbindungen ſtehe dem Sauerſtoff als dem electronegativen Beſtandtheil das mit ihm Vereinigte: das ſauerſtofffreie Radical als der electropoſitive Beſtandtheil gegenüber. Aber bald kehrte er zu dieſer, ſeiner electrochemiſchen Theorie entſprechenden Anſicht wieder zurück, und an ihr hielt er dann feſt bei den Beſtrebungen, die in den organiſchen Verbindungen

*) In einem Brief an Wöhler und Liebig; Annalen der Pharmacie, Bd. III, S. 282.

enthaltenen zuſammengeſetzten Radicale zu erkennen und zu erſehen, in welchen verſchiedenen Verbindungen dasſelbe Radical anzunehmen ſei.

Die Verſuche zur Löſung dieſer Aufgabe knüpften jetzt zunächſt an die Betrachtung des Aethers und allgemeiner an die des Alkohols und der von demſelben derivirenden Subſtanzen an. Mehrere Forſcher haben ſich an ihnen betheiligt, in verſchiedener Weiſe und mit ungleichem Erfolge die Frage bearbeitend, in welchen dieſer Verbindungen man das nämliche Radical anzunehmen, welche Conſtitution man den erſteren zuzuſchreiben habe.

Was von Dumas und Boullay 1828 (vgl. S. 552 f.) bezüglich der Conſtitution des Alkohols und der von ihm ſich ableitenden Aetherarten dargelegt worden war, erhielt zunächſt eine Umformung, welche einer ſpäter von den meiſten Chemikern anerkannten Vorſtellung entſprach, ohne daß jedoch jene Umformung zur Begründung oder Verbreitung dieſer Vorſtellung irgend weſentlich beigetragen hätte. Erinnern wir uns einerſeits, daß Dumas und Boullay den Alkohol, den gewöhnlichen Aether und die anderen Aetherarten als Verbindungen betrachtet hatten, welche ölbildendes Gas als einen näheren Beſtandtheil enthalten, und dieſes namentlich in den Aethern der Waſſerſtoff- und der Sauerſtoffſäuren als ähnlich ſich verhaltend, wie das Ammoniak in ſeinen Salzen dieſer Säuren; andererſeits, daß (vgl. S. 460 f.) gezeigt worden war, die Ammoniakſalze laſſen ſich als den Salzen von Metallen analog conſtituirte Verbindungen betrachten, wenn man annimmt, eine aus Ammoniak und Waſſerſtoff beſtehende Atomgruppe verhalte ſich einem Metall analog. — Im Anfange des Jahres 1833*) veröffentlichte Kane: ebenſo, wie Ammoniak und Waſſerſtoff zu dem ſ. g. Ammonium, könne man auch den im Alkohol und im Aether enthaltenen Kohlenwaſſerſtoff und Waſſerſtoff zu etwas als

*) The Dublin Journal of Medical and Chemical Science, Vol. II, p. 348; 1839 wieder abgedruckt in The London and Edinburgh Philosophical Magazine, Vol. XIV, p. 167.

Aethereum zu Bezeichnendem zusammenfassen, dessen Oxyd dann der Aether, dessen Oxydhydrat der Alkohol sei, während andere Aether Verbindungen des Aethereums mit Chlor u. a. oder des Aethereumoxyds mit wasserfreien Säuren seien. Ohne in dem Verhalten der betreffenden Körper eine Stütze für die ihnen hier beigelegte Constitution zu suchen, legte Kane diese Ansicht als eine die Betrachtung aller genannter Substanzen sehr vereinfachende vor, nicht als eine neue Lehre, welche der Dumas-Boullay-schen entgegenstehe, sondern eher als eine Uebersetzung der letzteren in die der Ammoniumtheorie entsprechende Betrachtungsweise (hob doch Kane selbst in allen Formeln hervor, daß das Aethereum C^4H^4+H sei; C=6, H=1). — Kane's Aufsatz wurde wenig bekannt und sein Inhalt übte keinen Einfluß auf die jetzt zu besprechende Entwickelung der Aethyltheorie aus, nach deren Aufstellung und erfolgreicher Einführung in die Wissenschaft allerdings wieder an ihn erinnert wurde.

Ueber den Antheil, welchen Berzelius an dieser Theorie hatte, habe ich zunächst zu berichten. — Nachdem die Elementarzusammensetzung des Alkohols und des Aethers richtig ermittelt war, nahm Berzelius die atomistische Formel jeder dieser beiden Substanzen so an, daß sie den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung abgebe: als 1 Atom Alkohol eine Menge dieses Körpers, welche nur halb so viel Kohlenstoff enthält, als die durch 1 Atomgewicht Aether ausgedrückte. Dabei blieb er auch später: so auch, als er 1833 (in seinem Jahresbericht für 1832) seine Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Atome darlegte. Hier hob er die Unterscheidung empirischer und rationeller Formeln schärfer hervor; bezüglich der letzteren hielt er als der electrochemischen Theorie entsprechend fest, daß alle Verbindungen binär zusammengesetzt sein müssen, aber er besprach auch, welche Mannigfaltigkeit der Vorstellungen über die Atomgruppen möglich sei, die sich als nähere Bestandtheile etwas complicirter zusammengesetzter Verbindungen annehmen lassen, und wie schwierig die Entscheidung über Eine dieser Vorstellungen als die richtigere sei. Daß allen möglichen rationellen Formeln,

welche der empiriſchen Formel einer ſolchen Verbindung entſprechen, gleiche Wahrſcheinlichkeit zuerkannt werde, ſei unzuläſſig bei der Exiſtenz iſomerer Körper und der Nothwendigkeit, das verſchiedene Verhalten derſelben durch Annahme verſchiedener rationeller Formeln für ſie zu erklären; aber die Wahl unter mehreren ſolchen Formeln, welche ſich für dieſelbe Verbindung aufſtellen laſſen, könne doch eine unſichere bleiben, ſchon bei unorganiſchen und mehr noch bei organiſchen Verbindungen. Ohne Erfolg ſei die oft verſuchte Vorſtellung geblieben, die letzteren Verbindungen, wenn ſie Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthalten, als aus zwei wieder binär zuſammengeſetzten Verbindungen beſtehend zu betrachten. Eine andere Anſicht habe er ſelbſt ſchon früher (vgl. S. 548 f.) geltend zu machen geſucht: daß die Atome der einfacheren organiſchen Verbindungen, welche Sauerſtoff enthalten, als Oxyde zuſammengeſetzter Radicale zu betrachten ſeien, welche letztere ſich wie die unzerlegbaren Radicale in unorganiſchen Oxyden verhalten. Auch in der unorganiſchen Chemie, nämlich in den Cyanverbindungen, ſeien übrigens ſolche zuſammengeſetzte Radicale vorkommend. Dieſe Betrachtungsweiſe verſuchte nun Berzelius auf den gewöhnlichen Aether und die anderen von dem Alkohol ſich ableitenden Aether anzuwenden, und nachzuweiſen, daß ſie zu wahrſcheinlicheren Reſultaten führe, als die Annahme, ölbildendes Gas ſei als näherer Beſtandtheil in dieſen Verbindungen enthalten. Der Aether ſei nicht das Hydrat eines Kohlenwaſſerſtoffs, nicht $C^4H^4 + HO$, ſondern Ae^2O, das Oxydul eines zuſammengeſetzten Radicals $Ae = C^2H^5$ ($O = 8$, $C = 6$, $H = 0{,}5$, $H = 1$), als deſſen Oxyd man eine im Holzgeiſt vorkommende und nach der Formel C^2H^5O zuſammengeſetzt gefundene Subſtanz betrachten könne; jenem Oxydul entſprechende Chlor-, Brom- u. a. Verbindungen oder aus dem erſteren und Sauerſtoffſäuren beſtehende Salze ſeien die von der Chlorwaſſerſtoffſäure, der Eſſigſäure u. ſ. w. gebildeten Aetherarten. Auch das Benzoyl $C^{14}H^{10}O^2$, wenn ſich dasſelbe auch ganz wie ein einfacher Körper verhalte, müſſe man als aus einem zuſammengeſetzten Radical $C^{14}H^{10}$

und Sauerstoff bestehend ansehen: als ein Oxyd, welches sich wie das Manganſuperoxyd mit noch mehr Sauerstoff zu einer Säure, außerdem aber auch mit anderen Elementen verbinden könne.

Der Alkohol war von Berzelius noch nicht als eine Verbindung des in dem Aether angenommenen Radicals betrachtet worden, sondern mit der Formel C^2H^6O als das Oxyd eines besonderen Radicals C^2H^6. Daß beide Substanzen als Verbindungen des nämlichen Radicals anzusehen seien, legte Liebig 1834 in einer Abhandlung*) dar, welche einen weiteren Grundstein für die Radicaltheorie, so wie dieselbe nachher die Zustimmung vieler Chemiker gewann, abgab. Auch hier kann ich auf die Einzelheiten der Darlegung nicht eingehen, sondern nur die Schlußfolgerungen angeben, zu welchen Liebig durch seine Discussion Dessen, was experimental festgestellt sei, geführt wurde. Bezüglich des Aethers sei die einzige folgerichtige Ansicht, welcher auch nicht Eine Thatsache widerstreite und die alle für seine Verbindungen beobachteten Erscheinungen befriedigend erkläre, die, daß man ihn als das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radicals, als C^4H^{10}, O betrachte, und auch die Isolirung dieses, von ihm als Aethyl bezeichneten Radicals (durch Behandlung der Chlor- oder Jodverbindung mit Kalium) glaubte Liebig erwarten zu dürfen. Der Alkohol aber sei nicht als das Oxyd eines besonderen Radicals sondern als das Hydrat des Aethers, als Aethyloxydhydrat zu betrachten; dem Aether als einem Oxyd sei die Befähigung zur Bildung eines Hydrates zuzuerkennen, die neue Ansicht über die Zusammensetzung des Alkohols aus Aether und Wasser auch durch die Volum erhältnisse der Dämpfe dieser Substanzen unterstützt, und daß selbst schwächere Säuren den Alkohol in Verbindungen des Aethers überführen, mache die Annahme verschiedener Radicale in beiden Körpern, und daß je 2 At. Alkohol 1 At. Aether bilden, unwahrscheinlich. Für eine größere Zahl von Derivaten des Al-

*) Annalen der Pharmacie, Bd. IX, S. 1.

kohols, auch für mehrere andere Subſtanzen entwickelte Liebig ſeine Anſichten darüber, wie man ſie ſich aus näheren Beſtandtheilen zuſammengeſetzt zu denken habe; für einzelne organiſche Säuren, daß ſie verſchiedene Oxydationsſtufen desſelben Radicals ſeien, Oxalſäure und Kohlenſäure z. B. Kohlenoxyd als Radical enthalten, deſſen Chlorverbindung das Phosgen ſei. Doch wurde von Liebig auch ausdrücklich hervorgehoben, daß ſolche Betrachtungen nur ein Bild des Verhaltens der betreffenden Körper abgeben können. Die wahre Conſtitution organiſcher Verbindungen bleibe dabei immer noch ungewiß, wie es auch die der unorganiſchen Subſtanzen ſei, welche mehr als zwei Elemente enthalten, denn ſelbſt für die ſauerſtoffhaltigen Salze, das ſchwefelſaure Kali z. B., wiſſe man nur, daß die Annahme von Säure und Baſe als näheren Beſtandtheilen dem über die Bildung und die Zerſetzung dieſer Verbindungen Bekannten nicht widerſpreche, aber niemals mit Sicherheit, ob ſie der Ausdruck der wahren Zuſammenſetzung ſei.

Jetzt war alſo die Anſicht aufgeſtellt, Aether und Alkohol ſeien Verbindungen des nämlichen Radicals: der erſtere das Oxyd, der letztere das Oxydhydrat desſelben. Ich muß mich kurz faſſen in Angaben bezüglich der Aufnahme und Annahme dieſer Anſicht, welcher noch die von Dumas (S. 552 f.) vertretene: beide Subſtanzen ſeien als Hydrate eines Kohlenwaſſerſtoffs zu betrachten, gegenüberſtand. Liebig's Beurtheilung des Thatſächlichen, auf dem die Entſcheidung zwiſchen beiden Anſichten beruhe, wurde theilweiſe beſtritten; aber Anderes konnte er, noch 1834, für ſeine Auffaſſung der Conſtitution des Alkohols geltend machen: das Verhalten des 1833 von Zeiſe entdeckten Mercaptans, und daß dieſes als eine dem Alkohol analoge Verbindung von Schwefeläthyl mit Schwefelwaſſerſtoff zu deuten ſei. — Andererſeits fand die von Dumas vertheidigte Anſicht Anwendung bei der Angabe der wichtigen Reſultate, welche dieſer Forſcher 1834 gemeinſam mit Peligot bei der Unterſuchung des Holzgeiſtes erhielt; ebenſo wie der Weingeiſt wurde da auch die im Holzgeiſt enthaltene, als dem Weingeiſt ganz analog ſich

verhaltend erkannte Substanz als aus 1 At. eines Kohlenwasserstoffes, des Methylens mit 2 At. Wasser bestehend betrachtet, in entsprechender Weise die Constitution der von dem neuen Alkohol sich ableitenden Körper gedeutet und eine Erklärung für die da constatirten merkwürdigen Isomerien gegeben. Festgehalten wurde hier noch daran, daß diese Ansicht die berechtigte, daß in den zusammengesetzten Aetherarten als den Ammoniaksalzen analogen Verbindungen ein Kohlenwasserstoff als der dem Ammoniak entsprechende nähere Bestandtheil anzunehmen sei; die dieser Ansicht von Berzelius und Liebig entgegengestellte gebe derselben Erkenntniß bezüglich der Natur jener Aether Ausdruck durch die Annahme eines dem Ammonium entsprechenden Kohlenwasserstoffes als des darin enthaltenen Radicals. — Schärfer die Verschiedenheit beider Ansichten ins Auge fassend zählte Liebig 1836 noch einmal alle Gründe auf, die sich für oder gegen jede derselben anführen lassen; was er damals als aus dieser Vergleichung hervorgehend darlegte, was er dann noch 1837 dafür vorbrachte, daß der Aether als das basische Oxyd des Aethyls und nicht als das erste Hydrat des ölbildenden Gases zu betrachten sei, ließ Viele die erstere Ansicht als die richtigere anerkennen. Zugleich gewann da die von ihm aufgestellte Lehre Verbreitung, daß der Alkohol Aethyloxydhydrat sei. Berzelius, welcher so oft als ein Vertreter auch dieser Lehre genannt worden ist, theilte sie nicht; wenn er auch 1835 für sie zugestand, daß sie die Auffassungen gewisser Umsetzungen erleichtere, so beharrte er doch damals und später dabei, daß man den Alkohol und den Aether als Oxyde verschiedener Radicale anzusehen habe.

So hatte sich eine bestimmte Vorstellung herausgebildet, daß der Alkohol, der gewöhnliche Aether und die zusammengesetzten Aetherarten eine aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Atomgruppe, ein zusammengesetztes Radical enthalten, dessen Oxyd basische Eigenschaften besitze. Weiter war man auch gegangen in der Annahme solcher Radicale, deren Oxyde saure

Eigenſchaften beſitzen, und in der Deutung verſchiedener Subſtanzen als Verbindungen eines und desſelben ſäurebildenden Radicals. Ueber die Aufſtellung des Benzoyls $C^{14}H^5O^2$ als des in der Benzoëſäure und in anderen Verbindungen enthaltenen Radicals habe ich S. 566 f. berichtet, und S. 570 f. darüber, wie Berzelius von 1833 an die Conſtitution dieſer Verbindungen auffaßte: daß es richtiger ſei, als Radical in ihnen die ſauerſtoffreie Atomgruppe $C^{14}H^5$ anzunehmen. In Uebereinſtimmung mit den von ihm ſchon vorher wiederholt ausgeſprochenen Anſichten betrachtete Berzelius das in ſ. g. waſſerfreien organiſchen Säuren mit Sauerſtoff Vereinigte als das Radical der Säure; ſo C^4H^3 als das Radical der Eſſigſäure $C^4H^3O^3$. Dieſe letztere Betrachtung gewann erhöhte Bedeutung, als Subſtanzen bekannt wurden, die ſich als Verbindungen desſelben Radicals auffaſſen ließen: ſo 1835 durch Regnault aus dem ſ. g. Oel des ölbildenden Gaſes durch Abſpaltung von Chlorwaſſerſtoff die Verbindung C^4H^3Cl und bald auch die entſprechende Brom- und Jodverbindung, und zu derſelben Zeit durch Liebig das Aldehyd $C^4H^4O^2$, welches als das Hydrat einer niedrigeren Oxydationsſtufe desſelben Radicals C^4H^3, als $C^4H^3O + HO$ betrachtet wurde. Die Annahme dieſes, von Regnault als Aldehyden, von Berzelius und Liebig als Acetyl bezeichneten Radicals geſtattete die Gruppirung einer gewiſſen Anzahl Subſtanzen um einen gemeinſamen Mittelpunkt, und einmal mehr die Vergleichung organiſcher Verbindungen mit unorganiſchen als analog conſtituirten. Was hier, was in ähnlichen Fällen dieſe Vergleichung ermöglichte, war die Vorausſetzung der Exiſtenz von Atomgruppen, welche nach Art der unzerlegbaren Körper ſich mit Sauerſtoff, mit Chlor, mit anderen Elementen zu gewiſſen organiſchen Subſtanzen verbinden können, und daß dieſe Verbindungen wiederum der Vereinigung mit zuſammengeſetzten Körpern: mit Baſen, mit Waſſer, mit Chlorwaſſerſtoff fähig ſein können. Gegen dieſe Betrachtungsweiſe mit allen den Vortheilen, welche ſie bot und verſprach, traten andere Anſichten zurück, welche nur auf beſchränkterem Gebiete Analogien zwiſchen unorganiſchen

und organischen Verbindungen erfassen ließen oder diesen Analogien überhaupt weniger Rechnung trugen. Mit größerer Bestimmtheit wurde aber auch jetzt es ausgesprochen, daß in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale, welche sich den unzerlegbaren Körpern analog verhalten, als gesonderte Bestandtheile existiren und daß sie mit einiger Sicherheit erkennbar seien. — Dumas, welcher sich 1837 der durch Berzelius und Liebig bezüglich der Annahme solcher Radicale vertretenen Ansicht anschloß, sprach damals in seinem Namen und dem des letzteren Forschers*) sich in diesem Sinne aus: Die Natur bilde aus einer kleinen Zahl unzerlegbarer Körper die große Menge organischer Substanzen, indem sie in die Zusammensetzung der letzteren solche Verbindungen von Elementen eingehen lasse, welche sich bald so wie Chlor oder Sauerstoff in der unorganischen Chemie, bald so wie die Metalle verhalten. Das Cyan, das Amid, das Benzoyl, die Radicale des Ammoniaks, der Fette, der Alkohole und der analogen Körper — Das seien die wahren Elemente der organischen Chemie, und nicht die unzerlegbaren Körper, die erst bei vollständiger Vernichtung der organischen Natur ausgeschieden werden können. Die unorganische Chemie umfasse alle die Substanzen, welche aus der directen Vereinigung der wirklich unzerlegbaren Körper hervorgehen; die organische Chemie habe als ihr zugehörig alle die Substanzen zu betrachten, in welchen zusammengesetzte Körper enthalten seien, die so wie unzerlegbare functioniren. Diese zusammengesetzten Körper oder Radicale in den verschiedenen organischen Substanzen zu entdecken und ihr Verhalten festzustellen, sei die Aufgabe, welche Dumas und Liebig seit längerer Zeit beschäftige; und die Lösung dieser Aufgabe durch die vereinten Kräfte dieser beiden Forscher unter Mitwirkung jüngerer Chemiker wurde in ziemlich sichere Aussicht gestellt.

So schien eine Einigung zwischen Berzelius, Liebig und Dumas bezüglich der Principien erreicht, nach welchen

*) Comptes rendus de l'Académie des sciences, T. V, p. 567.

man die Conſtitution der organiſchen Verbindungen zu beurtheilen habe, und unter den verſchiedenen hierüber bisher aufgeſtellten Anſichten der Radicaltheorie der Sieg geſichert. Dumas ſelbſt beharrte allerdings bei der Lehre, zu welcher er ſich 1837 bekannt hatte, nicht lange; andere Vorſtellungen, welche als unverträglich mit dieſer Lehre angeſehen wurden, ſuchte er bald als die richtigeren geltend zu machen, wie in dem folgenden Abſchnitte zu beſprechen iſt. Berzelius und Liebig hielten daran feſt, daß die organiſchen Subſtanzen als Verbindungen zuſammengeſetzter Radicale zu betrachten ſeien; im Hinblicke darauf, daß ganz vorzugsweiſe dieſe Subſtanzen ſolche Radicale enthalten, wurde in des Letzteren Darlegung der organiſchen Chemie*) dieſe geradezu als die Chemie der zuſammengeſetzten Radicale definirt. Für einen mehr oder weniger großen Theil der zahlreichen organiſchen Verbindungen, welche gegen 1840 bekannt geworden waren, ſuchten die eben genannten beiden Forſcher die Radicale anzugeben, deren Annahme dieſe Verbindungen als unorganiſchen vergleichbare aufzufaſſen ermögliche.

Bei der Betrachtung der organiſchen Verbindungen vom Standpunkte der Radicaltheorie aus ergaben ſich namentlich da ihr günſtige Reſultate, wo es ſich um ähnlich ſich verhaltende Körper und die Deutung der analogen Veränderungen derſelben handelte. Für eine gewiſſe Anzahl von Säuren bot es etwas Befriedigendes, in ihnen das in der ſ. g. waſſerfreien Säure mit dem Sauerſtoff Vereinigte als das Radical zu betrachten: wie in der Eſſigſäure $C^4H^3O^3$ das Radical Acetyl C^4H^3, in der Ameiſenſäure C^2HO^3 das Radical Formyl C^2H anzunehmen, dieſe beiden Radicale als zwei ähnlichen Elementen, dem Schwefel und dem Selen z. B., entſprechend ſich verhaltende Körper zu betrachten, die durch Vereinigung mit derſelben Anzahl von Sauerſtoffatomen analog conſtituirte und unter ſich ähnliche Säuren bilden. Was über alkoholartige Körper — dem Weingeiſt und dem Holzgeiſt fügten Cahours' Unterſuchungen von

*) Handbuch der organiſchen Chemie (1843), S. 1.

1837 an das Kartoffelfuſelöl als einen dritten ſolchen Körper hinzu — und deren Derivate bekannt geworden war, fand, waren auch urſprünglich die Reſultate in anderer Weiſe als der der Radicaltheorie gemäßen dargelegt, nach dieſer einen eben ſo befriedigenden Ausdruck bei Annahme des Aethyls C^4H^5, des Methyls C^2H^3 und des Amyls $C^{10}H^{11}$ als ſolcher Radicale, welche vergleichbar ſeien Metallen, die ähnlich conſtituirte und ähnlich ſich verhaltende Baſen zu bilden vermögen. Wo man in Verbindungen dem Sauerſtoff oder dem Chlor gegenüber dieſelbe Atomgruppe fand, ſchloß man auf Gehalt an demſelben Radical: daß in der aus dem Oel des ölbildenden Gaſes $C^4H^4Cl^2$ zu erhaltenden Verbindung C^4H^3Cl dasſelbe Radical wie in der Eſſigſäure angenommen und jenes Oel als eine Chlorwaſſerſtoffverbindung des Acetylchlorürs betrachtet wurde, habe ich ſchon S. 574 erinnert; in dem Chloroform C^2HCl^3 wurde dasſelbe Radical angenommen, wie in der Ameiſenſäure C^2HO^3, und dafür, daß jene Verbindung als Formylchlorid zu dieſer Säure als Formylſäure in derſelben Beziehung ſtehe, wie das Phosphorchlorid PCl^3 zu der phosphorigen Säure PO^3, ſprach die Zerſetzung des Chloroforms durch Alkali. Einem zuſammengeſetzten Radical wurde jetzt (im Gegenſatze zu Berzelius' früherer Anſicht, vgl. S. 549) die Fähigkeit zugeſchrieben, ſo wie ein unzerlegbarer Körper nach verſchiedenen Verhältniſſen Verbindungen einzugehen; ein niedrigeres Oxyd des Acetyls, C^4H^3O, nahm man wie bereits (S. 574) erwähnt in dem Aldehyd an, und als wahrſcheinlich wurde es betrachtet, daß zwiſchen dieſem Oxyd und dem höheren, der Eſſig- oder Acetylſäure $C^4H^3O^3$, noch ein intermediäres, die ſ. g. acetylige Säure $C^4H^3O^2$ exiſtire. — Ob verſchiedene Verbindungen dasſelbe Radical enthalten, wurde oft nur daraus erſchloſſen, ob in ihnen neben Sauerſtoff, Chlor o. a. dieſelbe Atomgruppe enthalten ſei, keineswegs immer daraus, daß die eine Verbindung in die andere unter Beibehaltung des Gehaltes an dem angenommenen Radical überführbar ſei. Als eine Hauptſtütze für die Anſicht, daß zuſammengeſetzte Radicale exiſtiren und wie man ſie zu erkennen vermöge, wurde

aber dieſes Letztere und die Erſetzbarkeit eines Radicals durch einen unzerlegbaren Körper hervorgehoben. So durch Liebig, als er 1838*) beſprach, wie man zu der Annahme zuſammengeſetzter Radicale gekommen ſei, und was an ihr feſtzuhalten veranlaſſe; das Cyan, ſagte er da, ſei als ein Radical zu betrachten, weil es der nicht wechſelnde Beſtandtheil in einer Reihe von Verbindungen ſei, weil es ſich in dieſen erſetzen laſſe durch andere einfache Körper, weil in ſeinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieſer ſich ausſcheiden und vertreten laſſe durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern; von dieſen drei Hauptbedingungen zur Charakteriſtik eines zuſammengeſetzten Radicals müſſen, wie Liebig hinzufügte, zum Wenigſten zwei ſtets erfüllt werden, wenn eine Atomgruppe als ein Radical betrachtet werden ſolle. — Daß weitaus die meiſten angenommenen Radicale nicht für ſich bekannt waren, wurde nicht als ein Hinderniß gegen die Zuläſſigkeit der Annahme derſelben betrachtet. Auch Liebig urtheilte damals, nothwendig ſei die Darſtellung dieſer Radicale in iſolirtem Zuſtande für die Anerkennung derſelben ſo wenig, wie die Iſolirung des Calciums dafür, daß man von dem Vorhandenſein dieſes Metalles in ſeinen Verbindungen überzeugt ſei; die organiſchen Radicale exiſtiren in den meiſten Fällen nur in der Vorſtellung, aber über ihr wirkliches Beſtehen ſei man eben ſo wenig zweifelhaft wie über das der Salpeterſäure, obwohl dieſer Körper eben ſo unbekannt ſei wie das Aethyl.

Ich habe hier nur einige Grundzüge der Betrachtungsweiſe darlegen können, welche Berzelius und Liebig gegen 1840 für einen größeren oder geringeren Theil der damals bekannten organiſchen Verbindungen in Anwendung zu bringen ſuchten. Uebereinſtimmung bezüglich der Reſultate war für dieſe beiden Chemiker in vielen Fällen, aber keineswegs immer vorhanden. Ob man von dem in einer Verbindung enthaltenen Radical als etwas wirklich Bekanntem ſprechen dürfe, konnte verſchieden beurtheilt werden, je nachdem man als Radical einfach das mit

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXV, S. 3.

dem vorhandenen Sauerstoff, Chlor o. a. Vereinigte betrachtete oder dafür, daß man eine Atomgruppe als ein Radical anerkenne, mehr verlangte (vgl. S. 578); wo der Eine — der ersteren Betrachtungsweise gemäß — in einer sauerstoff- oder chlorhaltigen Verbindung einfach ein Oxyd oder Chlorid eines zusammengesetzten Radicals sah, konnte der Andere Gründe finden, einen Theil des Sauerstoffs als Wasser, einen Theil des Chlors als Chlorwasserstoff in der Verbindung enthalten anzunehmen; während der Eine die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale verwarf, hielt der Andere daran fest, daß auch der Sauerstoff in die Zusammensetzung eines Radicals eingehen könne. — Neben der Besprechung zusammengesetzter Radicale als solcher Bestandtheile organischer Verbindungen, welche in diesen als in sich abgeschlossene, dem damit Vereinigten als ein besonderes Ganzes sich gegenüberstellende Bestandtheile enthalten seien, findet sich in jener Zeit wiederholt auch Bezugnahme darauf, daß die Angaben über die Zusammenfügung jener Verbindungen aus gewissen Radicalen und Anderem nicht auf der sicheren Kenntniß des Vorhandenseins der Radicale in dem erst besprochenen Sinne beruhen, sondern nur auf Vorstellungen, wie man sich die Gruppirung der Elemente in der Verbindung denken könne, um das Verhalten der letzteren, die Bildungs- und Zersetzungsweisen, besser zu übersehen und dafür einen passenden Ausdruck zu geben; wie die hervorragendsten Vertreter der Radicaltheorie sich damals selbst schon darüber geäußert hatten, daß die s. g. rationellen Formeln nicht die wahre Constitution sicher angeben, wurde mehrmals (vgl. z. B. S. 569 f. u. 572) erwähnt und wird auch in einem folgenden Abschnitt noch in Erinnerung zu bringen sein. Daß die Zeit nicht mehr fern sei, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radicalen aufgeben werde, hoffte Liebig schon 1835*), und 1836**) sprach Derselbe sich gegen die Idee von

*) Annalen der Pharmacie, Bd XIV, S. 166.

**) Daselbst, Bd. XVIII, S. 323.

unveränderlichen Radicalen, welche in der organiſchen Chemie herrſchend geworden ſei, in dem Sinne aus, daß keineswegs etwa der Entſtehung einer organiſchen Säure die des Radicals, welches man in der erſteren annehme, vorausgehen müſſe. Die Beziehung einer Gruppe von Verbindungen auf Ein in ihnen anzunehmendes Radical findet man damals auch wohl mit der auf ein anderes Radical vertauſcht, um gewiſſe Analogien zwiſchen jenen Verbindungen und anderen beſſer zu verdeutlichen. Nach dem während einer Reihe von Jahren geführten Streit über die Conſtitution des Aethers und der demſelben ſich anſchließenden Verbindungen: ob in ihnen ölbildendes Gas oder Aethyl als näherer Beſtandtheil anzunehmen ſei, bezog z. B. Liebig 1839 zur Verdeutlichung der Analogien zwiſchen dieſen und den Ammoniak-Verbindungen die erſteren ſo auf das Radical Acetyl C^4H^3 wie die letzteren auf das Radical Amid NH^2; unter dieſem Geſichtspunkt erhalten, wie Liebig damals urtheilte, jene beiden Anſichten über die Conſtitution der Aetherverbindungen dieſelbe Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrheit der einen oder der anderen Anſicht ſei damit von ſelbſt erledigt.

Solche Betrachtungen, daß die Conſtitution der organiſchen Verbindungen nicht mit Sicherheit zu ermitteln ſei, daß die Annahme von Radicalen nur einen Ausdruck für das Verhalten der Verbindungen abgebe, daß je nach den verſchiedenen Beziehungen, welche gewiſſe Verbindungen unter ſich und anderen gegenüber zeigen, die Annahme Eines oder auch eines anderen Radicals in denſelben Verbindungen zuläſſig ſei, — ſolche Betrachtungen traten um 1840 allerdings zurück dagegen, wie andererſeits von der Exiſtenz zuſammengeſetzter Radicale geſprochen und unter beſtimmterer Bezeichnung der Radicale, die in gewiſſen Verbindungen enthalten ſeien, die Conſtitution der letzteren angegeben und mit der von unorganiſchen verglichen wurde. In dieſer zuverſichtlicheren Auffaſſung fand die Radicaltheorie vorzugsweiſe Verbreitung und Anerkennung. Von den meiſten Chemikern wurde die von Liebig damals (vgl. S. 576) gegebene Definition der organiſchen Chemie: daß dieſelbe die Chemie der

zusammengesetzten Radicale sei, und die Beziehung der einzelnen Verbindungen auf solche Radicale in diesem Sinn angenommen: daß die zusammengesetzten Radicale in den Verbindungen wirklich als besondere Bestandtheile enthalten seien; und wenn von diesen Radicalen gelehrt wurde, sie seien nur theilweise wirklich existirend, meistens hypothetisch, so wurde Dieses so aufgefaßt, daß einzelne dieser Radicale im freien Zustande bekannt seien, andere nicht. Daß die Radicaltheorie die von ihr angenommenen Radicale als gesonderte Bestandtheile in den auf sie bezogenen Verbindungen anerkenne, wurde auch von Denjenigen vorausgesetzt, welche gegen 1840 und in der nächstfolgenden Zeit die Radicaltheorie bestritten, unter Entgegenstellung anderer Ansichten über die Zusammenfügung der elementaren Atome zu organischen Verbindungen, als die gewesen waren, über welche vorher die Radicaltheorie den Sieg davon getragen hatte. Die Entwickelung der Ansichten, welche jetzt gegen die Radicaltheorie geltend gemacht wurden, hatte schon vor der Zeit begonnen, zu welcher es scheinen konnte, daß die letztere Theorie bald die allgemein herrschende sein werde. Die Ausbildung dieser Ansichten haben wir im Zusammenhange damit, wie gegen 1840 die bisher herrschenden chemischen Lehren noch in anderer Weise erschüttert wurden, nun zu betrachten.

Bestreitung älterer chemischer Lehren um 1840.

Die Radicaltheorie betrachtete die organischen Verbindungen als ähnlich constituirt wie die unorganischen. Bezüglich der letzteren schienen in der Zeit, in welcher die Radicaltheorie entwickelt wurde — 1832 und noch in den nächstfolgenden Jahren — den Meisten die Ansichten über die Constitution festzustehen, namentlich was die der Säuren, der Säurehydrate, der Salze betraf: daß diese Verbindungen binär gegliederte und aus welchen näheren Bestandtheilen diejenigen zusammengefügt seien, die mehr als zwei Elemente enthalten. Diesen herrschenden Ansichten widerstreitende wurden aber bald ausgesprochen; wir betrachten zunächst, wie gegen 1840 in Betreff der Constitution der s. g. Hydrate und der Salze sauerstoffhaltiger Säuren die bisher geltende Auffassung angezweifelt und den später angenommenen Vorstellungen vorgearbeitet wurde.

Nach der Anerkennung, daß es sauerstofffreie Säuren und Salze gebe, war doch noch (vgl. S. 487 f.) die von Lavoisier bezüglich der Constitution der sauerstoffhaltigen Salze ausgesprochene, später durch die Erkenntniß des Sauerstoffgehaltes der Alkalien und Erden befestigte Ansicht beibehalten worden, daß in diesen Salzen wasserfreie sauerstoffhaltige Säure und ein basisches Oxyd die näheren Bestandtheile seien, und als aus Wasser und wasserfreier Säure bestehend wurden diejenigen sauerstoffhaltigen Säuren betrachtet, die bei der Einwirkung

einer Base unter Bildung von wasserfreiem Salz Wasser zur Ausscheidung kommen lassen. Ein Zweifel an der Gültigkeit dieser Lehren machte sich geltend im Zusammenhang mit weiter vorschreitender Erkenntniß, nach welchen Verhältnissen der Atomgewichte von Säuren und Basen diese beiden Arten von Körpern Salze und namentlich neutrale Salze bilden.

Aus dem S. 343 ff. gegebenen Berichte über die älteren Versuche, die Atomgewichte der Elemente zu bestimmen, war bereits zu ersehen, daß die Annahme, in den neutralen Salzen mindestens der stärkeren Basen sei auf 1 At. Base 1 At. Säure enthalten, frühe und dann wiederholt gemacht aber keineswegs allgemein als die richtige anerkannt war. Namentlich Berzelius legte 1813 und 1818 den Elementen solche Atomgewichte bei, daß das atomistische Zusammensetzungsverhältniß der meisten neutralen Salze ein von jenem abweichendes, außerdem auch bei den Salzen verschiedener Basen und besonders verschiedener Säuren ein wechselndes war, wie aus dem S. 367 ff. und 375 ff. Angegebenen genügend hervorgeht; für die neutralen Salze der verschiedenen Säuren betrachtete da noch Berzelius weniger das atomistische Zusammensetzungsverhältniß als vielmehr das Verhältniß der Sauerstoffgehalte der beiden Bestandtheile (vgl. S. 326) als charakteristisch. Daß das letztere Verhältniß immer ein so einfaches sei, wie vorher angenommen worden war, fand sich zwar 1816 bei Berzelius' genauerer Untersuchung der Phosphorsäure nicht bestätigt, als deren neutrale Salze er jetzt diejenigen betrachtete, die in der Säure 2½mal soviel Sauerstoff enthalten als in der Base; diese Säure und an sie sich anschließend die Arsensäure standen nun bezüglich der Bildung neutraler Salze als Ausnahmen von einer sonst gültigen Regel da.

Einfacher und übereinstimmender gestalteten sich auch für Berzelius die Zusammensetzungsverhältnisse der meisten neutralen Salze nach der von ihm 1826 vorgenommenen Abänderung seiner Annahmen bezüglich der Atomgewichte der Elemente (vgl. S. 420 ff.). Jetzt betrachtete auch er die meisten Basen als in ihrem Atom 1 At. Sauerstoff enthaltend, und für die

neutralen Salze derselben ergab sich jetzt auch für ihn, daß in ihnen auf 1 At. Base 1 At. Säure komme, im Einklang damit, wie Dies schon früher von Anderen als das Wahrscheinlichere betrachtet und dem Versuche, die Zusammensetzung der Verbindungen durch s. g. Aequivalent- oder Mischungsgewichte der Bestandtheile auszudrücken, gewöhnlich zu Grunde gelegt worden war. Als Atomgewicht einer Säure wurde jetzt auch von ihm die Menge derselben betrachtet, welche mit 1 At.-Gew. Alkali, Kalk, Bleioxyd u. s. w., ein neutrales Salz bildet.

Die genauere Untersuchung einzelner Säuren (z. B. der Oxalsäure, vgl. S. 548) hatte zwar den Widerspruch beseitigt, welchen ihre Zusammensetzung vorher gegen eine solche Betrachtungsweise zu erheben schien, aber die Salze, welche die Phosphorsäure und die Arsensäure mit Basen der ebengenannten Art bilden, standen doch immer noch als Ausnahmen von Dem, was jetzt als Regel galt, da, und ein anderes atomistisches Zusammensetzungsverhältniß war auch für die als neutral bezeichneten Salze derjenigen Oxyde anzuerkennen, in welchen auf 2 At. Metall 3 At. Sauerstoff angenommen wurden. Es ließ sich nicht für alle als neutral bezeichnete Salze dasselbe Verbindungsverhältniß annehmen, wenn man die Zusammensetzung der Oxyde, der Säuren und der Salze nach Atomen der in ihnen enthaltenen Bestandtheile und unter Vermeidung von Bruchtheilen von Atomen ausdrücken wollte. Aber mindestens für eine größere Zahl solcher Salze glaubten damals einzelne Chemiker unter Befolgung anderer Ansichten, als sie Berzelius vertrat, eine übereinstimmende Betrachtung durchführen zu können. Die von Gay-Lussac und von L. Gmelin gegen 1830 angenommenen, von dem Ersteren als Atomgewichte, von dem Letzteren als Mischungsgewichte bezeichneten Verbindungsgewichte der Elemente, der Oxyde und der Säuren waren so gewählt, daß in den als neutrale benannten Salzen auf 1 Verb.-Gew. Base 1 Verb.-Gew. Säure komme; Dem zu genügen, wurden z. B. der Thonerde, der Phosphorsäure und der Arsensäure solche Zusammensetzungen und Verb.-Gewichte beigelegt, wie sie durch die Formeln $Al + O$,

$P+2\frac{1}{2}O$, $As+2\frac{1}{2}O$ ausgedrückt ſind (vgl. S. 431 f.). Welche unter den verſchiedenen Verbindungen einer Säure mit einer Baſe als das neutrale Salz bezeichnet wurde, war oft etwas nur Conventionelles und von den Anſichten bezüglich der Zuſammenſetzung ſ. g. neutraler Salze ſelbſt beeinflußt, nicht auf die Reaction des Salzes ſich gründend. Die Säurehydrate wurden als den neutralen Salzen bezüglich des Zuſammenſetzungsverhältniſſes vergleichbare Verbindungen betrachtet, in welchen an der Stelle eigentlicher Baſe RO eine eben ſo viel Sauerſtoff enthaltende Menge inniger gebundenes Waſſer mit der waſſerfreien Säure vereinigt ſei.

Anerkannt war, daß dieſelbe Säure und dieſelbe Baſe ſich nach verſchiedenen Verhältniſſen der Atom- oder Verb.-Gewichte vereinigen können, zur Bildung von ſauren und von baſiſchen Salzen neben dem neutralen Salz; ungleich beurtheilt war in mehreren Fällen, welche Verhältniſſe jener Gewichte für das neutrale und dann auch für die anderen Salze einer Baſe oder einer Säure anzunehmen ſeien. Ein neuer Geſichtspunkt ergab ſich für die Betrachtung der Verhältniſſe, nach welchen ſich eine Säure mit Baſen vereinigt, durch den Nachweis, daß für das Beſtehen einer Säure in einem, durch charakteriſtiſche Reactionen als eigenthümlich nachgewieſenen Zuſtande die Verbindung der Säure mit einem als Baſe ſich verhaltenden Körper nach Einem beſtimmten Verhältniſſe nothwendig ſein kann.

Ich habe S. 560 f. darüber berichtet, wie weit die Erkenntniß der ungleichen Eigenſchaften, welche die Phosphorſäure im freien Zuſtande ſowohl als in ihren Salzen zeigen kann, bis 1830 gelangt war. Weiter drang dann, 1833, Th. Graham (1805—1869), ein Forſcher, deſſen mannigfaltige und wichtige Arbeiten zuſammenzuſtellen und ſo deſſen Einfluß auf das Vorſchreiten der Chemie darzulegen volle Veranlaſſung geboten wäre; aber für die Vertreter unſerer Wiſſenſchaft, welche der Gegenwart ſo nahe ſtehen oder ihr angehören, iſt Dies hier nicht mehr zuläſſig. — Zu der bereits vorher gemachten Unterſcheidung der gewöhnlichen Phosphorſäure und der Pyrophosphorſäure fügte

Graham*), die Angaben über die Reactionen der letzteren berichtigend, noch die der Metaphosphorsäure, welche bisher mit der Pyrophosphorsäure zusammengeworfen worden war. Eine genauere Untersuchung der Salze und der Umstände, unter welchen ein Salz der einen Art von Phosphorsäure zu dem einer anderen wird, ergab ihm, daß die Verschiedenheit der drei Varietäten der Phosphorsäure wesentlich auf der ungleichen Menge basischer Substanz beruhe, die mit der Säure vereinigt sei — eigentlicher Base, wie Metalloxyde, oder basischen Wassers, welches ohne Abänderung der in dem Salz vorhandenen Säurevarietät durch Metalloxyd ersetzt und bei Umsetzungen des es enthaltenden Salzes mit anderen Salzen gegen Metalloxyd ausgetauscht werden könne. Auf dem Austreiben des, im Gegensatze zu dem Krystallisationswasser in phosphorsauren Salzen jetzt bestimmt unterschiedenen basischen Wassers durch stärkeres Erhitzen, also auf der Verminderung der mit der Phosphorsäure verbundenen Menge basischer Substanz beruhe der Uebergang von gewöhnlich-phosphorsauren in pyrophosphorsaure, und beider in metaphosphorsaure Salze, und die Umwandlung dieser Verbindungen in umgekehrter Reihenfolge auf der Vergrößerung der durch die Phosphorsäure gebundenen Menge basischer Substanz: der wirklich durch die Säure gebundenen und nicht etwa der ihr nur in Lösung Dargebotenen. Die gewöhnliche Phosphorsäure sei charakterisirt durch die Vereinigung von 3, die Pyrophosphorsäure durch die von 2, die Metaphosphorsäure durch die von 1 At. basischer Substanz mit 1 At. PO^5, und die Verschiedenheiten, welche die drei Varietäten Phosphorsäure in ihren Salzen zeigen, und die charakteristischen Verbindungsverhältnisse dauern auch fort für die nur mit Wasser verbundene Säure: die drei Modificationen der Phosphorsäure seien im freien Zustande drei verschiedene, ungleiche Mengen basischen Wassers enthaltende Hydrate: $PO^5 + 3HO$ die gewöhnliche, $PO^5 + 2HO$ die Pyro-, $PO^5 + HO$ die Metaphosphorsäure, und die Salze dieser drei

*) Philosophical Transactions f. 1833, Part II, p. 253.

Modificationen leiten sich von diesen Hydraten durch vollständige oder theilweise Ersetzung von HO durch RO ab.

Es war jetzt festgestellt, daß sich nicht etwa nur eine Säure mit Base nach verschiedenen Verhältnissen zu Salzen vereinigen kann, deren eines sich als das neutrale Salz bezeichnen lasse, sondern daß durch das Atom- oder Formelgewicht einer Säure, wie dasselbe als die Zusammensetzung der Säure ausdrückend anzunehmen ist, eine ganz bestimmte Anzahl von Atom- oder Formelgewichten basischer Substanz gebunden sein muß, wenn die Säure gewisse charakteristische Reactionen zeigt: solche, wie sie als eine Säure von anderen unterscheidend bisher betrachtet worden waren. Es war festgestellt, daß das Bestehen einer jeden der drei Modificationen der Phosphorsäure an ein solches bestimmtes Zusammensetzungsverhältniß ihrer Verbindungen geknüpft ist, und vor der Betrachtung dieser Verhältnisse trat die, welche Salze als neutrale, als basische oder saure zu bezeichnen seien, zurück. Unzulänglicher noch, als früher, war jetzt, was man für die Unterscheidung der Salze einer und derselben Säure in diesem Sinne in Anwendung gebracht hatte, und als unmöglich mußte es erscheinen, daß man auch hier noch als neutrale Salze etwa die bezeichnen wolle, in welchen 1 Atom-, Verbindungs- oder Aequivalentgewicht Säure auf 1 At. Base RO enthalten sei.

An den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure lernte man zuerst beachten, was später für die genauere Erkenntniß der Säuren überhaupt so wichtig geworden ist: das Verhältniß der Atomgewichte, nach welchem basische Substanz mit einer Säure, je nach der Natur der letzteren, vereinigt sein müsse. Als wirklich verschiedene Säuren wurden allerdings damals die s. g. Modificationen der Phosphorsäure noch nicht von allen Chemikern betrachtet. Graham war der Ansicht, es gebe nur Eine Phosphorsäure, und was man als Modificationen derselben zu unterscheiden habe, seien Verbindungen derselben mit inniger gebundenem Wasser (oder das Wasser vertretender Base in den Salzen) nach verschiedenen Verhältnissen. Andere Che-

miker, Berzelius z. B., hielten es für wahrscheinlicher, daß man die Existenz isomerer Modificationen der Phosphorsäure selbst: PO^5 o. PO^5, je nach dem dem Phosphoratom beigelegten Gewicht, anzunehmen habe, deren Verschiedenheit auf ungleicher Lagerung der hier vereinigten elementaren Atome beruhe, aber darüber, wie die Lagerung eine ungleiche sei, ließ sich nicht einmal eine Vermuthung aussprechen. Die Phosphorsäure gab einen nicht erklärbaren Fall von Isomerie ab, wenn man der bisher für die Hydrate und Salze sauerstoffhaltiger Säuren gültigen Lehre gemäß annahm, wasserfreie Phosphorsäure sei als näherer Bestandtheil in den Verbindungen der verschiedenen Modificationen derselben enthalten, in ihnen mit ungleichen Eigenschaften ausgestattet, was das Verhältniß der Vereinigung mit basischer Substanz und die Reactionen betrifft. Eine Erklärung dieser ungleichen Eigenschaften schien sich aber später bei anderer Auffassung der näheren Bestandtheile zu ergeben, welche man in den s. g. Hydraten und den Salzen sauerstoffhaltiger Säuren anzunehmen habe.

H. Davy hatte, wie S. 488 ff. berichtet wurde, von 1810 an sich dagegen ausgesprochen, daß alle solche Verbindungen in der bis dahin vorausgesetzten Weise: als aus Wasser oder eigentlicher Base einerseits und wasserfreier Sauerstoffsäure andererseits bestehend zu betrachten seien, ohne daß er indessen die s. g. Hydrate oder die Salze sauerstoffhaltiger Säuren als aus Wasserstoff oder Metall einerseits und einer, dem Cyan oder dem Chlor sich ähnlich verhaltenden Sauerstoffverbindung andererseits bestehend angesehen hätte. Es war S. 491 ff. hervorzuheben, daß Dulong zuerst, 1815, die letztere Auffassung vorbrachte und welchen Widerspruch dieselbe damals fand. Die ältere Lehre über die Constitution der s. g. Hydrate und der Salze der Sauerstoffsäuren blieb die herrschende. Von den sie bestreitenden Ansichten der genannten berühmten Forscher kam in der nächstfolgenden Zeit manchmal noch Dulong's Vorstellungsweise in Erinnerung (vgl. S. 494 ff.), aber nicht zu Annahme und wei-

terer Ausbildung; ohne Einfluß war, daß L. Gmelin 1829*) für die s. g. Hydrate organischer Säuren es als wahrscheinlicher ansah, sie enthalten nicht fertig gebildetes Wasser sondern bei der Einwirkung von Metalloxyd auf sie bilde sich erst Wasser, während Metall an die Stelle von Wasserstoff in der Säure trete; unbeachtet blieb, daß um 1830 einige Chemiker von geringerer Autorität (Th. Clark 1826, J. J. Griffin 1834) den Wasserstoff in jenen Hydraten, das Metall in den Salzen nicht als mit Sauerstoff zu Wasser oder Oxyd verbunden betrachteten, und welche Zusammenfügung der anderen Elemente da angenommen oder wie von einer Annahme näherer Bestandtheile ganz abgesehen und die Angabe der Zusammensetzung auf die der Elemente und des Verhältnisses derselben beschränkt wurde. — Den meisten Chemikern galt die ältere Lehre als etwas kaum zu Bezweifelndes; ihr gemäß wurde fast durchweg die Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Säuren und Salze angegeben, und die Gewohnheit, in dem Sinne dieser Lehre die Thatsachen zu deuten, befestigte die Ueberzeugung von der Richtigkeit derselben: daß wirklich Wasser oder Metalloxyd und wasserfreie Säure als gesonderte Bestandtheile in den s. g. Hydraten und den Salzen sauerstoffhaltiger Säuren enthalten seien.

Aber auch Solche, die ein besseres Urtheil darüber hatten, mit welcher Sicherheit sich über die näheren Bestandtheile chemischer Verbindungen urtheilen lasse, hielten die ältere Lehre für diejenige, welche dem chemischen Verhalten der Salze am Besten entspreche, die wichtigsten Thatsachen am Besten auszudrücken gestatte. So Berzelius, als er 1833 (in seinem Jahresbericht für 1832) besprach, in wie verschiedener Weise man sich die zu einem Atom eines sauerstoffhaltigen Salzes zusammengetretenen elementaren Atome gruppirt denken könne, z. B. die in dem als selensaures Zinnoxydul bezeichneten Salze enthaltenen so, wie Dies die Formeln $SnO+SeO^3$, $Sn+SeO^4$, $SnSe+4O$, SnO^2+SeO^2 angeben. Wäre die Lagerung der hier vereinigten Atome immer

*) Handbuch der theoretischen Chemie, 3. Aufl., Bd. II, S. 19.

dieselbe, so würden alle diese Vorstellungen gleich zulässig sein; veranschauliche man sich den Bau des zusammengesetzten Atomes, so werde es namentlich klar, daß die den beiden ersten Formeln entsprechenden Ansichten gleich richtige seien und es ganz gleichgültig sei, welcher von ihnen man zur Versinnlichung der Zusammensetzungsverhältnisse den Vorzug gebe, wenn man nur consequent bei Einer bleibe. Aber die Existenz isomerer Verbindungen, hier des selenigsauren Zinnoxyds neben dem selensauren Zinnoxydul, schließe eine gewisse Annahme für die Gruppirung der Elemente in einer der Verbindungen aus, wenn man diese Annahme für die andere mache; die Verschiedenheit der beiden genannten isomeren Verbindungen, ihr ungleiches Verhalten gegen ein Alkali werde durch die Formeln SnO, SeO^3 und SnO^2, SeO^2 ausgedrückt. So auch, als Berzelius bald nachher (in seinem Jahresbericht f. 1833) noch einmal darlegte, in welchem Sinne er die Frage über die Constitution solcher Verbindungen auffasse. Könnte man in einem sauerstoffhaltigen Salze wie z. B. dem schwefelsauren Kupferoxyd die Lagerung der Atome wirklich sehen, so würde man weder die Säure noch das Oxyd gesondert existirend finden, denn Alles sei da ein einziger zusammenhängender Körper. In ganz entsprechender Weise, wie so eben angegeben wurde, könne man sich auch hier sehr verschiedene Vorstellungen über den binären Bau des Salzatoms machen, welchen gleiche Gültigkeit zuzuerkennen sei, so lange der Zusammenhalt zwischen den Atomen fortdauere. Aber für die Erfassung, wie das Salzatom sich bei Einwirkung der Electricität oder anderer Körper, zumal auf nassem Wege, verhalte, seien einige dieser Vorstellungen weniger geeignet; bei Betrachtung der Verbindung als $Cu + SO^4$ begreife sich die Ersetzung des Kupfers durch ein anderes Metall, aber bei Wegnahme des Kupfers ohne Ersetzung desselben zerfalle der andere Bestandtheil SO^4 zu SO^3 und O; betrachte man hingegen, wie Dies anderen Zersetzungen entspreche und auch die Ersetzung des Kupfers durch ein anderes Metall begreifen lasse, das Salz als $CuO + SO^3$, so habe man zwei existenzfähige Bestandtheile, aus welchen es

wieder zusammengesetzt werden könne. Es sei anzunehmen, daß in diesen einfacheren Substanzen, CuO und SO^3, die elementaren Atome so zu einander liegen, wie in der Verbindung derselben, dem Salzatom, während bei der Zersetzung des letzteren zu anderen Substanzen die relative Lage der Atome abgeändert werde. Bei der Besprechung von Untersuchungen, welche 1836 bezüglich neuer sauerstoffhaltiger salzartiger Verbindungen bekannt wurden, äußerte sich Berzelius in seinem Jahresbericht unter Darlegung, wie man sich in verschiedenen solchen Salzen die die kleinsten Theilchen derselben zusammensetzenden elementaren Atome räumlich geordnet denken könne, einmal mehr in dem Sinne, daß ein Gesondertsein näherer Bestandtheile in einem derartigen Theilchen nicht anzunehmen sei, und geradezu dahin, daß eine wasserfrei abgeschiedene Säure wohl etwas Anderes sein könne, als was in dem Hydrat oder einem Salz derselben Säure als der saure Bestandtheil stehe; auf die der hergebrachten Vorstellung über die Constitution der sauerstoffhaltigen Salze entgegengestellte: daß diese Salze auch als nach Art der Haloïdsalze aus Metall und einem zusammengesetzten Salzbilder bestehend angesehen werden können, nahm er hier als auf eine wohlbekannte Bezug, aber bei der Benutzung der ersteren, offenbar von ihm noch als dem Verhalten der betreffenden Verbindungen entsprechender beurtheilten, blieb er. Der älteren Lehre gab Dumas 1836 in seinen Vorlesungen über die Philosophie der Chemie vor jeder anderen über die Constitution jener s. g. Hydrate und Salze aufgestellten Ansicht den Vorzug, namentlich vor der Dulong's, von welcher er da meinte, sie sei die Davy's und durch Dulong nur unterstützt worden. Betrachte man die s. g. Hydrate der Sauerstoffsäuren als die eigentlichen Säuren und sie als Wasserstoff-, die Salze als Metallverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale, so ergebe sich allerdings Uebereinstimmung bezüglich der Constitution aller Säuren und aller Salze, der sauerstoffhaltigen und der sauerstofffreien; aber wenn auch diese Betrachtungsweise die Chemie beträchtlich zu vereinfachen scheine, so sprechen doch gewichtige Gründe dafür, sie

zu verwerfen. In den Sauerstoffsäuren und den Salzen derselben müßte man als Radicale Verbindungen annehmen, deren Existenz gänzlich unbewiesen sei, und die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, welche so leicht in einander übergehen, und deren gegenseitige Beziehungen durch die einfachen Formeln für die Hydrate: $PO^5,3HO$, $PO^5,2HO$, PO^5,HO so gut ausgedrückt werden, — diese Modificationen der Phosphorsäure müßte man sogar als Wasserstoffverbindungen ganz verschiedener Radicale: als PO^8,H^3, PO^7,H^2, PO^6,H betrachten. Endgültig entschieden sei die Frage allerdings noch nicht; habe man auch seiner Ansicht nach die Davy-Dulong'sche Betrachtungsweise zur Zeit zurückzuweisen, so könne sie doch jeden Augenblick durch eine neue Entdeckung das Uebergewicht über die ältere Lehre gewinnen.

Veranlassung, Dies anzuerkennen, schienen bald die für einige organische Säuren erhaltenen Resultate zu geben. Berzelius hatte früher für die als wasserfrei betrachteten Salze der Citronsäure die Formel $C^4H^2O^4,RO$ gefunden, in der getrockneten freien Säure jedoch auf $C^4H^2O^4$ nicht 1 At. HO sondern nur $^2/_3$ dieser Menge Wasser. 1832 fand er, daß einzelne jener Salze bei stärkerem Erhitzen noch $^1/_3$ HO verlieren und dann in Wasser gelöst doch die ursprünglichen citronsauren Salze geben; er betrachtete es als möglich, daß in den stärker erhitzten Salzen ein Umwandlungsproduct der Citronsäure enthalten sei, welches bei Einwirkung von Wasser diese wieder zu bilden vermöge. Anderer Ansicht war 1837 Liebig, welchem sich Dumas anschloß*). Unter Bezugnahme darauf, daß nach ihren Versuchen viele, nach Berzelius wasserfreie citronsaure Salze Wasser in dem von Diesem gefundenen Verhältnisse verlieren können, betrachteten jene beiden Forscher 1837**) dieses

*) Vgl. Comptes rendus, T. VI, p. 823; Ann. d. Pharm., Bd. XLIV, S. 57.

**) Comptes rendus, T. V, p. 863; Poggendorff's Annalen, Bd. XLII, S. 445.

Waſſer als nicht zu der Conſtitution der Citronſäure gehörig; das Atomgewicht der waſſerfreien Citronſäure ſei nicht durch $C^4H^2O^4$ ſondern durch $C^{12}H^5O^{11}$ auszudrücken, und dieſes Atomgewicht Citronſäure habe man als mit 3HO die für ſich getrocknete Säure, als mit 3RO die wirklich waſſerfreien neutralen Salze bildend zu betrachten. Auch für die Weinſäure, deren Atomgewicht Berzelius durch $C^4H^2O^5$ (in der kryſtalliſirten Säure mit HO, in den neutralen Salzen mit RO vereinigt) ausgedrückt hatte, glaubten Liebig und Dumas, daß es zu berichtigen ſei, da auch weinſaure Salze (namentlich der Brechweinſtein) ähnlich wie die citronſauren bei dem Erhitzen Waſſer ausgeben können, deſſen Elemente irrthümlich als zu der Conſtitution der Säure gehörig betrachtet worden ſeien; das Atomgewicht der waſſerfreien Weinſäure ſei richtiger durch $C^8H^2O^8$ gegeben, die Zuſammenſetzung der kryſtalliſirten Säure durch $C^8H^2O^8, 4HO$, die der neutralen Salze durch $C^8H^2O^8, 2RO, 2HO$. Bedeutend vereinfacht werden aber die Formeln der Verbindungen dieſer Säuren, wenn man die letzteren als Waſſerſtoffſäuren betrachte: die Weinſäure z. B. als $C^8H^2O^{12}, H^4$ und den mit dem Radical $C^8H^2O^{12}$ vereinigten Waſſerſtoff als in den Salzen der Weinſäure theilweiſe oder vollſtändig durch Metall erſetzt. In ähnlicher Weiſe laſſe ſich die Conſtitution der Citronſäure, der Mekonſäure, der Cyanurſäure betrachten, und von dieſem neuen Geſichtspunkt aus ergebe ſich eine unerwartete Erweiterung für die Anſichten, welche Dulong bezüglich der Oxalſäure ausgeſprochen habe.

Die Anführung von Einzelheiten war nicht zu vermeiden bei der Angabe, wie hier wieder hervorragende Chemiker ſich von der Lehre losſagten, daß in den ſ. g. Hydraten und Salzen von Sauerſtoffſäuren waſſerfreie Säure neben Waſſer oder Oxyd enthalten ſei, und wie ſie der Betrachtung mindeſtens einzelner ſolcher ſ. g. Hydrate als Waſſerſtoffſäuren den Vorzug gaben; wie außerdem hier zur Sprache gebracht wurde, daß es Säuren gebe, auf deren Atomgewicht nach der Ausdrucksweiſe der älteren Lehre in den Hydraten oder Salzen immer mehrere Atomgewichte

basischer Substanz (HO oder RO) kommen. Gegen solche Ansichten, welche auf durchgreifende Abänderungen des chemischen Systemes hinausgingen, wurde auch sofort durch Berzelius (in seinem Jahresbericht für 1837) Einspruch erhoben, welcher namentlich die Idee von einer Säure, deren Atom zur Sättigung 3 At. Base bedürfe, als eine Verirrung bezeichnete, als ein Aufgeben der Grundsätze, an welche man sich bei der Bestimmung von Atomgewichten zu halten habe. Aber die Ansichten, welche da von ihm als unnöthige und unzulässige Neuerungen enthaltend bestritten wurden, blieben jetzt beachtet, und erhöhte Bedeutung erlangten sie durch die ausführlichere Darlegung und bestimmtere Formulirung, welche Liebig der im Vorhergehenden besprochenen Mittheilung bald nachfolgen ließ.

Liebig's Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren*), die 1838 veröffentlicht auf die Vorstellungen der Chemiker einen so großen Einfluß ausgeübt hat, enthielt neben umfangreichen experimentalen Untersuchungen über die Zusammensetzung vieler organischer Säuren und der Verbindungen derselben die theoretischen Resultate, welche aus den für diese Säuren erkannten Thatsachen abzuleiten seien.

Liebig erörterte zunächst, in der Ausdrucksweise der älteren Lehre über die Constitution der Hydrate und der Salze sauerstofffreier Säuren, nach welchen Verhältnissen die verschiedenen Säuren sich mit Basen verbinden. Die Chemiker seien gewohnt gewesen, die Quantität Säure, welche sich mit 1 At. Base vereinige, als das Gewicht von 1 At. Säure zu betrachten; aber für eine größere Anzahl organischer Säuren sei Dies entschieden eben so irrig wie für die Phosphorsäure und die Arsensäure. In den Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure kommen auf 1 At. der letzteren 3 At. basischer Substanz; die verschiedenen Salze, welche mit derselben Base gebildet werden können, stehen hier nicht in der Beziehung zu einander, wie die basischen, neutralen und sauren Salze solcher Säuren, deren neutrale Salze

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXVI, S. 113.

1 At. Säure auf 1 At. Baſe enthalten; von den Doppelſalzen der letzteren Säuren unterſcheiden ſich auch die, zwei verſchiedene Baſen enthaltenden Salze der Phosphorſäure, und namentlich gehe in jene Doppelſalze nicht Natron neben Kali ein, während die Phosphorſäure ein, dieſe beiden Alkalien enthaltendes Salz zu bilden vermöge. Dieſes Verhalten, ſagte Liebig, trenne die Phosphorſäure und die Arſenſäure von der größeren Zahl aller anderen Säuren; in ihrer Eigenſchaft, ſich mit mehreren Atomen Baſe zu verbinden, liege an und für ſich die Fähigkeit, Salze derſelben Claſſe mit verſchiedenen Baſen zu bilden, verſchieden von denen, die man Doppelſalze nenne. Ausdrücklich hob er hervor, daß er dieſen Charakter als entſcheidend für die Conſtitution dieſer und aller Säuren betrachte, welche ähnliche Verbindungen wie die Phosphorſäure bilden. Dafür, daß eine Säure als eine ſolche anzuſehen ſei, deren Atomgewicht wie das der gewöhnlichen Phosphorſäure ſich mit 3 At. baſiſcher Subſtanz verbinde, kam auch noch weſentlich in Betracht die Exiſtenz ſo zuſammengeſetzter verſchiedener Reihen von Salzen, daß dieſe ſich von einem, 3 At. baſiſchen Waſſers enthaltenden Hydrat der Säure durch Eintreten von Baſe RO an die Stelle von 1, 2 o. 3 At. HO ableiten laſſen. In entſprechender Weiſe wurde beurtheilt, ob einer Säure ein Atomgewicht zukomme, welches (wie das der Pyrophosphorſäure) ſich mit 2 At. baſiſcher Subſtanz vereinige. Beachtet wurde auch als ein Beweis für die Exiſtenz ſolcher Säuren, in deren neutralen Salzen ſich nicht 1 At. Säure auf 1 At. Baſe annehmen laſſe, daß in einzelnen Fällen nach den Reſultaten der Analyſe bei dieſer Annahme auf 1 At. Baſe Bruchtheile von Atomen der in der Säure enthaltenen Elemente kommen. — Für eine große Anzahl von Säuren beſprach Liebig ausführlich, welche Reſultate ſich bezüglich der ihnen beizulegenden Formeln und Atomgewichte und der Verbindungsverhältniſſe ergeben. Die Cyanurſäure mit einem dreimal ſo großen Atomgewicht als das der Cyanſäure, die Mekonſäure $C^{14}HO^{11}$ (waſſerfrei gedacht), die Citronſäure $C^{12}H^{6}O^{11}$, die Gerbſäure ſeien ſolche Säuren, deren Hydrate 3 At. Waſſer,

deren Salze 3 At. basische Substanz auf 1 At. der Säure enthalten; die Knallsäure mit einem zweimal so großen Atomgewicht als das der Cyansäure, die Komensäure $C^{12}H^{2}O^{8}$, die Weinsäure $C^{8}H^{4}O^{10}$, die Schleimsäure $C^{12}H^{6}O^{14}$ und mehrere andere organische Säuren seien solche, deren Hydrate 2 At. Wasser, deren Salze 2 At. basische Substanz auf 1 At. der Säure enthalten. — Solche Säuren unterschied Liebig da auch durch die seitdem beibehaltenen Benennungen von denjenigen, deren Atomgewicht sich mit 1 At. Wasser zu Hydrat, mit 1 At. Base zu einem neutralen Salze vereinige. Man könne die Säuren, sprach er da aus, in einbasische, zweibasische und dreibasische eintheilen, und habe dann unter einer zweibasischen Säure eine solche zu verstehen, deren Atom sich mit 2 At. Base vereinige, in der Art, daß diese beiden Atome Base 2 At. Wasser in der Säure (dem Hydrate der wasserfrei gedachten Säure) ersetzen; eine entsprechende Definition ergab sich dafür, was unter einer dreibasischen Säure zu verstehen sei.

An diese Darlegungen, welche er als wesentlich einen Ausdruck für beobachtete Thatsachen abgebend ansah, knüpfte Liebig noch Betrachtungen an, die er selbst als die Entwickelung einer Hypothese bezeichnete. Sie betrafen die Frage, ob man in den s. g. Hydraten und Salzen sauerstoffhaltiger Säuren wirklich Wasser oder Metalloxyd einerseits, wasserfreie Säure andererseits als nähere Bestandtheile anzunehmen habe oder der Ansicht gemäß, welche von Davy für einige Säuren aufgestellt und von Dulong auf die Oxalsäure angewendet worden sei, Wasserstoff oder Metall als den einen, alles damit Verbundene als den anderen näheren Bestandtheil. Seit Jahren sei er bemüht gewesen, Beweise zur Begründung dieser letzteren Hypothese aufzufinden, denn wie verkehrt und widersinnig dieselbe auch erscheinen möge, liege doch in ihr eine tiefe Bedeutung, sofern sie die chemischen Verbindungen in eine harmonische Beziehung zu einander bringe: die Schranke nämlich niederreiße, welche zwischen den Wasserstoff- und den Sauerstoffsäuren, den Salzen der ersteren und der letzteren aufgerichtet worden sei. Die

herrschende Ansicht über die Constitution der sauerstoffhaltigen Salze beruhe nicht auf dem Nachweis, daß wirklich Säure und Base in ihnen vorhanden seien; man wisse Nichts bezüglich des Zustandes, in welchem sich die Elemente zweier zusammengesetzter Körper befinden, sobald sich diese zu einer chemischen Verbindung vereinigt haben, und wie man sich die Elemente in der Verbindung gruppirt denke, beruhe nur auf Uebereinkunft, die bei der herrschenden Ansicht durch die Gewohnheit geheiligt sei. Wenn man Davy's Ansicht gemäß das Schwefelsäurehydrat als die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radicals, als SO^4+H, und das schwefelsaure Kali entsprechend als SO^4+K betrachte, so widerstrebe allerdings die durch die letztere Formel ausgedrückte Annahme, Kalium sei in diesem Salz neben einer sauerstoffhaltigen Substanz enthalten, den gewohnten Vorstellungen; aber etwas ebenso Unwahrscheinliches gestehe man doch für die Schwefelcyanverbindungen zu, in welchen man Wasserstoff, Kalium u. a. als mit einem allen Schwefel enthaltenden Radical enthalten annehme, während man sich in den, diesen Verbindungen ganz entsprechenden der Cyansäure den Sauerstoffgehalt auf zwei nähere Bestandtheile vertheilt denke. Die Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen seien nur Verdeutlichungen des Verhaltens der letzteren; eine sichere Schlußfolgerung auf die Constitution eines Körpers lasse sich daraus, welche Zersetzungen dieser zeige, nicht ziehen, schon deßhalb nicht, weil die Zersetzungsproducte unter verschiedenen Bedingungen verschiedene seien; jede Ansicht über die Constitution eines Körpers sei wahr für gewisse Fälle, ungenügend für andere. Von diesem Gesichtspunkt aus sei auch Davy's Theorie zu beurtheilen, welche Liebig entwickelte. Säuren seien hiernach — so faßte Liebig das Ergebniß dieser Entwickelung zusammen — gewisse Wasserstoffverbindungen, in welchen der Wasserstoff vertreten werden könne durch Metall, neutrale Salze die bei der Vertretung dieses Wasserstoffs durch eine äquivalente Menge Metall resultirenden Körper. Der Davy'schen Theorie wurde der herrschenden Lehre gegenüber zunächst nur vindicirt, daß sie eine

große Zahl chemischer Thatsachen einheitlicher zusammenfasse; aber Einzelnes wurde doch als gerade nach ihr verständlich dargelegt. So die Existenz der verschiedenen Phosphorsäuren, welche sich dann als Wasserstoffverbindungen verschiedener Radicale (als PO^6,H^3; PO^7,H^2; PO^6,H) ergeben; so, weßhalb die Silbersalze von Säuren die vorzugsweise zur Ermittelung des Atomgewichtes der letzteren geeigneten Salze seien: weil bei Annahme, der ersetzbare Wasserstoff einer Säure bilde bei Einwirkung eines Metalloxydes mit dem Sauerstoff desselben Wasser, ein leicht reducirbares Metalloxyd besonders geeignet sein müsse, jenen Wasserstoff vollständig austreten zu lassen.

Der Einfluß dieser Betrachtungen auf die Ansichten der Chemiker gab sich nicht etwa darin kund, daß jetzt allgemeiner die s. g. Hydrate und Salze sauerstoffhaltiger Säuren im Sinne der Theorie, welcher Liebig den Vorzug gegeben hatte, formulirt worden wären. Liebig selbst betrachtete diese Theorie als weniger geeignet für die unorganische Chemie, weil sie eine Menge nicht darstellbarer Radicale voraussetze; dieser Einwurf habe in der organischen Chemie weniger zu bedeuten, wo auch fast alle s. g. wasserfreien Säuren nicht darstellbar und nur Vorstellungen seien. Die bisher herrschende Lehre bezüglich der Constitution jener Hydrate und Salze wurde im Allgemeinen beibehalten für die Angabe der Zusammensetzung wie für die Benennung solcher Verbindungen; aber deutlicher als vorher waren jetzt doch Viele sich Dessen bewußt, daß nicht etwas sicher Erkanntes darin ausgesprochen sei, daß eine andere Vorstellung über die Gruppirung der Elemente zu näheren Bestandtheilen dieser Verbindungen eine gleichfalls berechtigte oder selbst richtigere sei, und oft findet sich in der nächstfolgenden Zeit Bezugnahme auf die Theorie, welche auf den von Davy und Dulong gegebenen Grundlagen jetzt weiter entwickelt und zur Beachtung der Chemiker gebracht war. Darüber, in welcher Weise Dieses geschah, hatte ich hier etwas eingehender zu berichten; was dann

von Einzelnen zur Unterstützung dieser Theorie vorgebracht wurde, kann aber hier nicht besprochen werden.

In der Ausdrucksweise der bisher geltenden Ansicht über die Constitution der s. g. Hydrate und Salze sauerstoffhaltiger Säuren fand auch zunächst die Lehre von den mehrbasischen Säuren Eingang bei den Chemikern. Bezüglich dieser Lehre muß ich mich gleichfalls hier darauf beschränken, darzulegen, wie sie in die Chemie eingeführt wurde, und davon abstehen, eben so ausführlich zu verfolgen, wie ihr widersprochen wurde und wie sie sich befestigte. Ausdauernd wurde sie, wenigstens in der von Liebig ihr gegebenen Ausdehnung, durch Berzelius bestritten, wenn Dieser auch nicht in Abrede stellte, daß einzelne Säuren ein ihr entsprechendes Verhalten zeigen; noch 1846 betrachtete Berzelius die Lehre von den mehrbasischen Säuren als eine, welche vorzugsweise dazu beigetragen habe, die Begriffe irre zu leiten und richtigere Erkenntniß zu verhindern. Aber in weiterer Ausdehnung, als ihr vorher gegeben war, befestigte sich diese Lehre bald, namentlich als die genaueren Kennzeichen anerkannt wurden, nach welchen einbasische und mehrbasische Säuren zu unterscheiden seien und die Basicität einer Säure sich feststellen lasse: Kennzeichen wie die dem chemischen und dem physikalischen Verhalten einer Säure, den Beziehungen, die zwischen den Raumerfüllungen des Formelgewichtes der Säure und ihres neutralen Aethers statthaben, der besseren Erkenntniß der relativen Gewichte, mit denen gewisse Elemente (Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel z. B.) in Verbindungen eingehen, entnommenen, auf welche hin Gerhardt schon 1842 die Oxalsäure, die Kohlensäure, die Schwefelsäure — die bis dahin als einbasische angesehen worden waren — als zweibasische Säuren betrachtete. Was Gerhardt hier, was dann weiter er und Laurent als die verschiedenbasischen Säuren charakterisirend nachwiesen und bald als Merkmale für die Unterscheidung derselben zusammenstellten, ist heute noch in solcher Weise beachtet, daß ich bei specielleren Angaben darüber nicht zu verweilen brauche, wie durch die genannten Chemiker die Lehre von den mehrbasischen

Säuren ihrer jetzigen Ausbildung zugeführt wurde; und auch nur zu erinnern habe ich hier daran, daß die ſie vervollſtändigende Unterſcheidung zwiſchen der Baſicität und der ſ. g. Atomicität einer Säure, ſo wie dieſe Unterſcheidung ſich erhalten hat, durch Wurtz 1859*) formulirt wurde.

Bei den von uns bisher betrachteten Erweiterungen und Abänderungen des von Lavoiſier begründeten Syſtemes waren die Chemiker im Allgemeinen Einer Anſicht treu geblieben oder, ſchien ſie zeitweiſe auch für einzelne Körperclaſſen aufgegeben, bald wieder zu ihr zurückgekehrt: daß nämlich, wenn man ſich überhaupt bezüglich der Conſtitution der chemiſchen Verbindungen eine Vorſtellung machen wolle, man dieſelben als binär gegliedert zu betrachten habe. Bei allen Meinungsverſchiedenheiten darüber, wie die elementaren Atome in den Säuren, den Salzen u. a. zu näheren Beſtandtheilen gruppirt zu denken ſeien, ging man davon aus oder kam man darauf zurück, daß jede Verbindung aus zwei Beſtandtheilen zuſammengefügt ſei, jeder dieſer Beſtandtheile, wenn noch zuſammengeſetzt, wiederum aus zwei Subſtanzen beſtehe u. ſ. f. Wie dieſe Anſchauungsweiſe in der electrochemiſchen Theorie Ausdruck und durch ſie Unterſtützung fand, wurde S. 499 ff. beſprochen. Auch die Radical-

*) Bulletins de la Société chimique de Paris, 1859, p. 38, ausführlicher Ann. de chim. et de phys., 3. sér., T. LVI, p. 342, bei der Discuſſion der Natur der Milchſäure und der Glycolſäure. Millon's Unterſcheidung ein- und mehratomiger Baſen oder Säuren (1845; Ann. de chim. et de phys., 3. sér., T. XIII, p. 142) hatte ſich auf etwas ganz Anderes bezogen; Malaguti hatte (1853; Leçons élémentaires de chimie, p. 331) als ein- oder mehratomige Säuren diejenigen benannt, welche von Anderen als ein- oder mehrbaſiſche bezeichnet wurden. Eine andere Bedeutung, als nachher bei Wurtz, hatte 1856 bei Gerhardt (Traité de chimie organique, T. IV, p. 641, vgl. auch p. 805 s.) die Unterſcheidung der Baſicität und der Atomicität einer Säure: die Aetherſchwefelſäure z. B. ſei einbaſiſch, aber (da ihr Molecul bei der typiſchen Betrachtungsweiſe auf 2 Mol Waſſer zu beziehen ſei) zweiatomig.

theorie war dieser Theorie entsprechend ausgebildet worden: unter Anerkennung des ungleichen electrochemischen Charakters verschiedener Elemente und unter Berücksichtigung dieses Charakters für die Beurtheilung, wie ein gewisses Element als ein näherer Bestandtheil oder in einem näheren Bestandtheil einer Verbindung enthalten sei. Elemente von so eminent electronegativem Charakter, wie Sauerstoff oder Chlor, wurden betrachtet als den negativen Theil einer einfacheren Verbindung oder der Bestandtheile einer complicirter zusammengesetzten abgebend, als mit einem unzerlegbaren Körper oder zusammengesetzten Radicalen zu Oxyden oder Chloriden vereinigt, oder als auf zwei nähere Bestandtheile vertheilt: der Sauerstoff auf die Säure und das Oxyd oder das Wasser in den Salzen oder den Hydraten sauerstoffhaltiger Säuren, das Chlor auf ein Chlorür und den Chlorwasserstoff, welchen man etwa damit verbunden annahm. Abgesehen davon, daß nach der erweiterten Wasserstoffsäurentheorie von säure- und salzbildenden sauerstoffhaltigen Radicalen gesprochen wurde, nahmen einige Chemiker auch im Anschluß an das bisher herrschende System sauerstoffhaltige Radicale wie z. B. das Benzoyl an; aber wie Berzelius und die ihm sich anschließenden Chemiker solche Annahmen verwarfen und den Sauerstoff seiner electrochemischen Natur nach als außerhalb eines Radicals stehend betrachteten, so wurde Dies während der Ausbildung der Radicaltheorie noch allgemeiner für das Chlor anerkannt: daß es wohl mit einem, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radical vereinigt sein aber nicht mit den so eben genannten Elementen in die Zusammensetzung eines Radicals eingehen könne.

Die letztere Ansicht, welche wesentlich auf die Annahme der electrochemischen Verschiedenheit des Chlors und des Wasserstoffs gegründet war, und damit zugleich die ganze bisherige Auffassung der Constitution der organischen Verbindungen unter Voraussetzung in ihnen enthaltener zusammengesetzter Radicale wurde erschüttert durch die Erkenntniß, daß Chlor an die Stelle von Wasserstoff in solchen Verbindungen unter Fortdauer des

chemischen Charakters derselben eintreten kann. Die Lehre von der binären Gliederung der chemischen Verbindungen im Allgemeinen kam dadurch in Anfechtung; bestritten wurde sie zunächst auf dem Gebiete der organischen Chemie, auf welches sie von dem, länger bereits durch sie beherrschten der unorganischen Chemie aus sich ausgedehnt hatte. Der ganzen Sachlage nach bot die organische Chemie das geeignetere Terrain für die Bekämpfung des älteren chemischen Systemes, welches auf der Annahme solcher Gliederung der chemischen Verbindungen beruhte. Für die der unorganischen Chemie zugehörigen Substanzen waren — ich hatte namentlich S. 497 f. daran zu erinnern — Ansichten bezüglich der binären Zusammenfügung schon früher in Geltung, als die Elementarzusammensetzung derselben richtig erkannt war; den älteren Ansichten waren dann die neueren angepaßt worden, und was an Uebereinstimmung zwischen jenen und diesen vorlag, diente den letzteren zur Unterstützung. Anders stand es für die organischen Verbindungen; hier ging — sehen wir ab von verfrüht geäußerten und zunächst wirkungslos gebliebenen Betrachtungen — die genauere Erkenntniß der Elementarzusammensetzung und der Versuch, für die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen durch s. g. empirische Formeln einen Ausdruck zu gewinnen, der Aufstellung von Ansichten darüber voraus, wie die Elemente zu näheren Bestandtheilen in diesen kleinsten Theilchen gruppirt seien; und welchen Einfluß die für die unorganische Chemie anerkannten Vorstellungen nach einzelnen Richtungen stets auch für die organische Chemie ausübten: im Ganzen waren doch die speciell innerhalb der letzteren vorgebrachten Auffassungen weniger durch die Tradition gekräftigt, auch ungleichartiger bei verschiedenen Vertretern der Wissenschaft und nicht so übereinstimmend der Mittheilung des Wissens zu Grunde gelegt. Von dem Theile der Chemie aus, auf welchem die Autorität des Hergebrachten weniger zu Herrschaft gekommen war, als auf dem anderen, ging die Bestreitung der Berechtigung jener Autorität überhaupt in wirksamster Weise vor sich.

Daß bei der Einwirkung von Chlor auf solche wasserstoffhaltige Substanzen, welche als den organischen Verbindungen nahestehend oder zu ihnen gehörig angesehen wurden, Wasserstoff austreten und eine äquivalente Menge Chlor dafür eintreten kann, war schon vorher für einzelne Fälle beobachtet. So hatte z. B. Gay-Lussac bereits 1815 das bei der Einwirkung von Chlor auf Blausäure entstehende Product auf Grund der analogen Volumzusammensetzung desselben mit der der Blausäure aufgefaßt: daß in dem ersteren (acide chlorocyanique) Chlor den Wasserstoff in der letzteren (acide hydrocyanique) ersetze. So hatte Faraday 1821 das Oel des ölbildenden Gases zu s. g. Anderthalb-Chlorkohlenstoff umgewandelt und ausdrücklich bemerkt, daß für jedes Volum Chlor, welches in die erstere Verbindung eintrete, ein gleich großes Volum Wasserstoff aus derselben ausgeschieden werde. So hatten durch Behandlung des Bittermandelöls $C^{14}H^{6}O^{2}$ mit Chlor Wöhler und Liebig 1832 eine Verbindung $C^{14}H^{5}ClO^{2}$ erhalten und geradezu ausgesprochen, daß hier Chlor an die Stelle von Wasserstoff trete. Aber solche vereinzelte Wahrnehmungen hatten noch nicht erkennen lassen, was als Regel bezüglich des Austausches von Wasserstoff gegen Chlor zu betrachten sei, und wo Verbindungen desselben Elementes oder derselben Gruppe von Elementen einerseits mit Wasserstoff, andererseits mit Chlor bekannt waren, trat mehr Unähnlichkeit des chemischen Verhaltens als Uebereinstimmung des letzteren hervor.

Weitergehende Erkenntniß knüpfte sich zunächst an die Beachtung der Ersetzung von Wasserstoff in wasserstoffhaltigen Verbindungen durch eine äquivalente Menge Chlor. Darauf, daß solche Ersetzung in der Regel nach diesem Verhältnisse stattfinde, lenkte Dumas im Anfange des Jahres 1834*) die Aufmerksamkeit der Chemiker: bei der Veröffentlichung von Untersuchungen, welche u. a. auch die Zusammensetzung und die Bildungsweise des Chlorals zum Gegenstande hatten. Unter Bezugnahme auf Das, was Gay-Lussac bei Behandlung des Wachses

*) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LVI, p. 140 ss.

mit Chlor, was Dumas ſelbſt bei Verſuchen über die Einwirkung des Chlors auf Terpentinöl gefunden habe, ſprach da der Letztere davon, daß bei ſolchen Umwandlungen jedes Volum entzogenen Waſſerſtoffs durch ein gleich großes Volum Chlor erſetzt werde, und als nur ſcheinbar dieſer Regel widerſprechend erklärte er, daß aus dem Alkohol $C^4H^{12}O^2$ ($C=3, H=0{,}5$ für $O=8$) bei der Einwirkung von Chlor Chloral $C^4H^2Cl^6O^2$ entſtehe: der in dem Alkohol $C^4H^8, 2H^2O$ in der Form von Waſſer enthaltene Waſſerſtoff werde durch das Chlor ohne Erſetzung weggenommen, in der zunächſt reſultirenden Subſtanz $C^4H^8O^2$ aber werden 6 At. Waſſerſtoff durch eben ſo viele Atome Chlor erſetzt. Die für die Einwirkung des Chlors ſich ergebende Regel werde gewiß auch für alle anderen, Waſſerſtoff aus Verbindungen entziehenden Körper gelten, und namentlich auch für Sauerſtoff als einen ſolchen Körper ſuchte Dumas Dies nachzuweiſen. Als allgemein gültig laſſe ſich wohl betrachten, daß bei der Einwirkung eines ſolchen Körpers auf eine waſſerſtoffhaltige organiſche Verbindung von dem erſteren eine, der des austretenden Waſſerſtoffs äquivalente Menge aufgenommen werde; möglich bleibe dann immer, daß die demgemäß entſtehende Verbindung ſich mit dem einwirkenden Körper ſelbſt noch vereinige. — In der urſprünglichen Mittheilung dieſer Unterſuchungen an die Pariſer Akademie hatte Dumas der Hervorhebung, daß das Chlor gewiſſen Körpern Waſſerſtoff unter Erſetzung desſelben Atom für Atom entziehe, die Bemerkung hinzugefügt*), dieſes Naturgeſetz, dieſes Geſetz oder dieſe Theorie der Subſtitutionen ſcheine ihm eine beſondere Benennung zu verdienen, und er ſchlage dafür die Bezeichnung Metalepſie vor (*μετάλημψις*, Vertauſchung), welche ziemlich gut ausdrücke, daß der der Umwandlung unterliegende Körper ein Element an die Stelle eines anderen, Chlor z. B. an die Stelle von Waſſerſtoff, aufgenommen habe. Auch das Chloral bilde ſich aus dem Alkohol durch Subſtitution oder Meta-

*) Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France, T. XV, p. 548.

lepsie; auch Sauerstoff könne an die Stelle von Wasserstoff treten, und die Essigsäure gehöre gleichfalls zu den metaleptischen Producten des Alkohols, welchen Dumas übrigens damals auch Essigsäureäther und Ameisensäure zurechnete.

Unter einem allgemeineren Gesichtspunkt war jetzt die Vertretung des Wasserstoffs in organischen Verbindungen aufgefaßt; die Grundlage für die Lehre von den Substitutionen und für die Beziehung mehrerer Substanzen auf Eine unter Betrachtung der ersteren als Substitutionsderivate der letzteren war gegeben. Bestimmter noch formulirte Dumas die in der jetzt besprochenen Mittheilung dargelegte Erkenntniß bald nachher*). Die „Theorie der Substitutionen" wurde da von ihm in folgenden Regeln ausgesprochen: Werde einem wasserstoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff u. a. Wasserstoff entzogen, so werde für jedes austretende Atom Wasserstoff 1 At. Chlor, Brom oder Jod oder ½ At. Sauerstoff aufgenommen; wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthalte, so gelte dieselbe Regel ohne Modification; enthalte der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so werde der Wasserstoff des letzteren ohne Ersatz durch einen anderen Körper hinweggenommen, aber für die Entziehung des dann noch übrigen Wasserstoffs finde der ersten Regel gemäß Ersetzung statt. Das seien Regeln, welche sich aus constatirten Vorgängen ableiten, und die Ableitung solcher Regeln müsse der Aufstellung von Theorien vorangehen.

Die Regelmäßigkeiten, welche Dumas in solcher Weise kennen gelehrt hatte, fanden von 1834 an, zunächst bei jüngeren französischen Chemikern, Beachtung. Aber ein weiterer Schritt in der jetzt eingeschlagenen Richtung wurde auch bald gethan: Laurent, welcher damals (1834) seine mannigfaltigen Forschungen und namentlich seine ausgiebigen Untersuchungen über das Naphtalin und die von demselben sich ableitenden Substanzen bereits begonnen, die bei der Einwirkung des Chlors auf das

*) 1834 im Maiheft des Journal de pharmacie; 1835 im V. Band seines Traité de chimie.

Naphtalin entstehenden Producte aber noch der älteren Lehre gemäß als die Chlorverbindungen von Kohlenwasserstoffen betrachtet hatte, brachte in die Substitutionstheorie nach dem Zutreten zu derselben eine neue und fruchtbare Vorstellung: die, daß das Eingehen von Chlor an die Stelle von Wasserstoff in einer organischen Verbindung die Eigenschaften der letzteren im Allgemeinen ungeändert lasse. Durch eine Reihe von Abhandlungen, von welchen hier eine vollständigere Analyse zu geben nicht thunlich ist, zieht sich die Entwickelung und die Darlegung, die Beanspruchung und die Vertheidigung dieses Gedankens. — Die Substitutionstheorie, wie sie von Dumas gegeben war, erkannte Laurent zunächst, 1835, an *). Aber alsbald, noch 1835, hob er als etwas von ihm selbstständig Erkanntes hervor, daß die Verbindung, in deren Form der substituirte Wasserstoff austrete, frei werden oder mit dem neu entstandenen Substitutionsderivat vereinigt bleiben könne **). 1836, als Laurent seine (später noch einmal zu erwähnende) Theorie der organischen Verbindungen darlegte, nach welcher diese sich ableiten von Kohlenwasserstoffen als s. g. Stammradicalen durch Vertretung des in denselben enthaltenen Wasserstoffs durch andere Elemente nach Aequivalenten, und durch Anlagerung von Elementen oder von Verbindungen, — da trat bestimmter noch hervor die Beachtung des verschiedenen Verhaltens, welches das an die Stelle von substituirtem Wasserstoff in einem Stammradical getretene Chlor und das in der Form von Chlorwasserstoff mit dem Substitutionsproduct vereinigt gebliebene gegen Reagentien zeige ***), und die Auffassung eines Substitutionsderivates und der Substanz, von welcher sich dasselbe durch Substitution ableitet, als ähnlich

*) So z. B. in Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LIX, p. 219, 390 s., 405. Vgl. Dumas in derselben Zeitschrift, 3. sér., T. XLIX, p. 487.

**) Comptes rendus, T. I, p. 440; Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LX, p. 223, 327.

***) Comptes rendus, T. II, p. 130, T. III, p. 494; Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXI, p. 125.

gebauter und analoger Verbindungen. Im weiteren Verfolge dieser Betrachtungen*) kam Laurent mehr und mehr zu der Ansicht, daß die von Dumas als Substitutionstheorie gegebenen Regeln ungenügend und nicht zutreffend seien, daß seine eigene Substitutionstheorie etwas davon ganz Verschiedenes sei. Schon 1837 beanspruchte er diese Theorie als nur ihm zugehörig**), und was er als von ihm erkannt ansah, wahrte er sich ebenso entschieden, als die Lehre von der Substitution der Gegenstand ernstlicherer Angriffe, namentlich von Seiten Berzelius' wurde: als 1838***) Dieser gegen Dumas die Anklage erhob, daß Dessen Substitutionstheorie im Widerspruche mit den Fundamentalprincipien der Chemie und unter Verkennung der electrochemischen Verschiedenheit des Chlors und des Wasserstoffs das Eintreten des ersteren an die Stelle des letzteren in organischen Verbindungen und Analogie der Constitution solcher Substanzen annehme, in deren einer Chlor Wasserstoff in der anderen ersetze. Dumas hielt damals†) an seinem Substitutionsgesetz als einer häufig zutreffenden empirischen Regel fest, verwahrte sich aber ausdrücklich dagegen, daß er dem Substitutionsderivat und der ursprünglichen Substanz analoge Constitution zuschreibe und der Ansicht sei, das in eine organische Verbindung an die Stelle von Wasserstoff eintretende Chlor spiele dieselbe Rolle wie dieser. Seinerseits übernahm Laurent††) Berzelius gegenüber die ganze Verantwortlichkeit für diese Ansicht: für die Behauptung, daß bei Ersetzung des Wasserstoffs durch eine äquivalente Menge eines electronegativen Körpers eine der ursprünglichen noch analoge Substanz entstehe und die Eigenschaften des electronegativen Körpers hier so zu sagen verheimlicht werden, und

*) welche Laurent namentlich auch in seiner, 1837 vorgelegten Doctor-Dissertation entwickelte.

**) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXVI, p. 326.

***) In einem Brief an Pelouze: Comptes rendus, T. VI, p. 633; Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXVII, p. 303.

†) Comptes rendus, T. VI, p. 647, 695.

††) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXXII, p. 407.

gerade gegen Dumas nahm hier Laurent die Subſtitutionstheorie und namentlich den Gedanken, daß das Chlor in gewiſſen Fällen die Rolle des Waſſerſtoffs ſpielen könne, als ſein Eigenthum in Anſpruch. Aber für Dumas ſelbſt geſtaltete ſich die Vorſtellung, zu welcher er ſich in dieſer Beziehung zuletzt bekannt hatte, nun anders; als er 1839 die Umwandlung der Eſſigſäure zu Trichloreſſigſäure entdeckt hatte: zu der Verbindung, die in auffallenderer Weiſe, als je vorher beobachtet worden war, Fortdauer der charakteriſtiſchen Eigenſchaften einer Subſtanz bei der Erſetzung von Waſſerſtoff durch Chlor zeigte, — da hob Dumas*) dieſe Fortdauer des chemiſchen Charakters in dieſem Falle, in anderen Fällen beſtimmter hervor, und daß Chlor und Waſſerſtoff in ähnlicher Weiſe zum Aufbau chemiſcher Verbindungen mitwirken können. Unter entſchiedenerer Anzweifelung der electrochemiſchen Theorie und der Gültigkeit der auf ſie gegründeten Vorſtellungen über die Conſtitution der organiſchen Verbindungen legte Dumas damals und ausführlicher 1840**) — da unter Anerkennung, daß ſchon vor der Beibringung entſcheidender experimentaler Beweiſe für die Identität der Rolle des Waſſerſtoffs und des ſubſtituirenden Chlors Laurent dieſe behauptet habe — in der nun von ihm entwickelten Lehre von den chemiſchen Typen die Subſtitutionstheorie im Weſentlichen in Uebereinſtimmung damit dar, wie ſie von Laurent aufgefaßt worden war. Das ihm bezüglich der jetzt beſſer als früher gewürdigten Erkenntniß zukommende Verdienſt glaubte Dieſer gegen Dumas in weiter gehender Weiſe ſich wahren zu ſollen***); und auch nachher noch ſtets, noch bei der Abfaſſung ſeiner letzten und erſt nach ſeinem Tode veröffentlichten Schrift†) war Laurent be-

*) Comptes rendus, T. VIII, p. 609; Ann. d. Pharm., Bd. XXXII, S. 101.

**) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXXIII, p. 73; ferner Comptes rendus, T. X, p. 149; Ann. d. Pharm., Bd. XXXIII, S. 258.

***) Comptes rendus, T. X. p. 409; Dumas' Antwort daſelbſt, p. 511; Laurent's Entgegnung in Quesneville's Revue scientifique et industrielle, T. I, p. 339, T. II, p. 50.

†) Méthode de chimie (Paris 1854), p. 241 ss.

strebt, nachzuweisen, daß das die Substitutionstheorie eigentlich Ausmachende von ihm herrühre, daß Dies von Dem, auf was Dumas aufmerksam gemacht habe, wesentlich verschieden und nur das Wort Substitution der Angabe des Einen und des Anderen gemeinsam gewesen sei.

Das Vorhergehende läßt den Antheil ersehen, welchen einerseits Dumas, andererseits Laurent an der Aufstellung und Ausbildung einer Lehre hatte, die bald in Gegensatz zu den bisher bezüglich der Constitution der chemischen Verbindungen geltenden Vorstellungen treten und zur Bestreitung derselben führen mußte. Ich kann hier nicht auf eine Darlegung der Ansprüche eingehen, welche anläßlich der Aufstellung dieser Lehre in Beziehung auf die mit ihr verknüpfte Betrachtung der chemischen Verbindungen unter anderen Gesichtspunkten, als vorher, für noch andere Chemiker erhoben worden sind*). Vollständigkeit in den Angaben: Nennung Aller, die sich an den Discussionen betheiligten, und Aufzählung sämmtlicher dabei gemachten Publicationen und aller damit in Zusammenhang stehenden Arbeiten darf ich auch nicht versuchen, wenn ich jetzt über den Streit zwischen der neuen Lehre und den älteren Ansichten berichte: über die Versuche zur Vertheidigung der letzteren und darüber, welchen Ersatz für die Leistungen derselben bezüglich der Auffassung und Classification der chemischen Verbindungen die Vertreter der Substitutionstheorie auf Grund der letzteren geben zu können glaubten.

Den ersten Anwendungen der Substitutionstheorie zur Deutung chemischer Vorgänge hatte Berzelius dadurch zu begegnen gesucht, daß er ihnen andere, der electrochemischen Betrachtungsweise entsprechende Deutungen als die gewiß naturgemäßeren gegenüberstellte; in den von Laurent 1835 untersuchten chlorhaltigen Derivaten des Naphtalins hatte er z. B. (in seinem Jahresbericht für 1835) Chlorverbindungen sehr ver-

*) Vgl. Quesneville's Revue, T. I, p. 5 ss., 164.

schieden zusammengesetzter aber nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltender Radicale gesehen. — 1836 (vgl. S. 606) veröffentlichte Laurent die Grundzüge einer Theorie der organischen Verbindungen, welche später von ihm weiter ausgebildet wurde: die Grundzüge der nachher als Kerntheorie bezeichneten Lehre, die wesentlich auf dem damals bereits bezüglich der Substitution Erkannten beruhten. Alle organische Verbindungen habe man abzuleiten von Kohlenwasserstoffen, in deren kleinsten Theilchen die Atome der Elemente nach einfachen Zahlenverhältnissen enthalten seien; in diesen s. g. Fundamental- oder Stamm-Radicalen sei Wasserstoff ersetzbar durch äquivalente Mengen anderer Elemente (auch Sauerstoff wurde als in solcher Weise Wasserstoff in dem s. g. Radical ersetzend betrachtet), unter Hervorbringung von s. g. abgeleiteten Radicalen, deren Eigenschaften noch denen der Stamm-Radicale ähnlich seien; jeder dieser Art von Radicalen können sich noch elementare Atome (Sauerstoff oder Chlor oder Wasserstoff z. B.) oder zusammengesetzte Atome (Wasser, Chlorwasserstoff z. B.) anlagern und solche außerhalb eines Radicals angelagerte Atome seien leichter, als die innerhalb eines Radicals an die Stelle von Wasserstoff getretenen, und ohne daß sie ersetzt werden müssen, durch chemische Agentien hinwegzunehmen; die Stamm- und die abgeleiteten Radicale seien neutrale oder mit Säuren verbindbare Substanzen, während durch das Zutreten von Sauerstoff außerhalb des Radicals für die entstehende Verbindung der Charakter einer Säure, durch das Zutreten anderer Elemente für Das, was dann entstehe, wiederum ein besonderer Charakter bedingt werde; die Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Radical und die der Wasserstoffatome, welche in demselben vorhanden, beziehungsweise durch äquivalente Mengen anderer Elemente ersetzt seien, sei die nämliche für alle die Verbindungen, welche man als von einem und demselben Radicale sich ableitend zu betrachten habe. Besser zu verdeutlichen, wie er sich die Beziehungen verschiedener Verbindungen zu einem Stamm-Radical denke, das Eintreten des Chlors an die Stelle des Wasserstoffs und daß das erstere die Rolle des

letzteren spielen könne, suchte dann noch Laurent 1837 (vgl. S. 607), indem er die, dann als Stamm-Kerne bezeichneten Kohlenwasserstoffe, von welchen die organischen Verbindungen abzuleiten seien, einfacheren Krystallgestalten: Prismen z. B. verglich, in deren Ecken die Kohlenstoffatome, in deren Kanten die Wasserstoffatome stehen, wo nun an den Enden einer solchen Grundform noch Anderes angelagert aber ohne Vernichtung der Grundform abspaltbar, wo ohne Abänderung der Grundform in ihr enthaltener Wasserstoff durch eine äquivalente Menge eines anderen Elementes unter Hervorbringung von abgeleiteten Kernen ersetzt sein könne. — Auch nach dem Bekanntwerden dieser Betrachtungsweise erachtete es Berzelius nicht als nöthig, sie und Das, was sie bezüglich der Substitution enthielt, zu widerlegen. Nur von einigen der von Laurent 1836 aufgestellten Sätze nahm Berzelius in seinem Jahresberichte Notiz, um die Bemerkung hinzuzufügen, für eine Theorie von solcher Beschaffenheit erscheine ihm eine weitere Berichterstattung als überflüssig. Und wenn Liebig bald nachher (1838) Laurent's Theorie eine eingehendere Besprechung*) zuwendete, so geschah Dies nicht, weil er in ihr etwas Anzuerkennendes fand und um ihr einen Einfluß auf die Entwickelung der Chemie zuzugestehen, sondern um darzulegen, daß sie unwissenschaftlich, unnütz und schädlich sei. Den darstellbaren Kohlenwasserstoffen wurde die Fähigkeit abgesprochen, Verbindungen zu bilden, in welchen sie unzersetzt noch als Bestandtheile enthalten seien; werde einem solchen Kohlenwasserstoff eine gewisse Menge Wasserstoff entzogen, so trete dafür meistens, in Uebereinstimmung mit dem bezüglich der Vertretung der Elemente Erkannten, eine äquivalente Menge des zersetzenden Körpers ein, und diese Art von Zerlegung werde ganz zweckmäßig, so, wie Dies in neuerer Zeit meistens geschehe, als Substitution bezeichnet. Festgehalten wurde von Liebig daran, daß in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale enthalten seien, welche sich wie unzerlegbare

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXV, S. 1.

Körper verhalten (vgl. S. 578); es sei schwer, jetzt eine andere Ansicht zuzulassen, und die Aufgabe der Chemiker sei, aus der großen Zahl dieser Verbindungen die demselben Radical zugehörigen aufzufinden.

Die Resultate der Untersuchungen französischer Chemiker, welche Diese der Substitutionstheorie gemäß deuteten, wurden aber bald zahlreicher und griffen auch in diejenige Abtheilung der organischen Chemie hinein, in welcher die Radicaltheorie zuletzt als ganz besonders befestigt betrachtet worden war. 1837 veröffentlichte Malaguti Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf verschiedene Aetherarten; aus dem gewöhnlichen, damals als Aethyloxyd C^4H^5O betrachteten Aether erhielt er eine Substanz von der Zusammensetzung $C^4H^3Cl^2O$ (nach Berzelius' Schreibart der Formeln), aus den von Sauerstoffsäuren gebildeten Aethern, in welchen neben wasserfreier Säure Aethyloxyd angenommen wurde, Substanzen, in denen an der Stelle des letzteren dieselbe chlorhaltige Verbindung $C^4H^3Cl^2O$ enthalten war. Jetzt, wo diese Verbindung als eine noch dem Aether analog constituirte hingestellt wurde, sprach sich Berzelius energischer gegen eine solche Auffassung und die ihr zu Grunde liegende Substitutionstheorie aus. Gegen diese erhob er 1838 (vgl. S. 607) den Vorwurf, daß sie dem Fortschritt der Wissenschaft, der richtigen Erkenntniß der chemischen Vorgänge hinderlich sei; die Annahme, daß Chlor an die Stelle von Wasserstoff in organischen Verbindungen treten, daß das so entstehende Product noch mit der ursprünglichen Substanz analog constituirt sein könne, sei den Fundamentalprincipien der Chemie widerstreitend; die electronegative Natur des Chlors und das große Verwandtschaftsvermögen, das ihm zukomme, bedinge mit Nothwendigkeit, daß es als ein besonderer Bestandtheil in solchen Verbindungen enthalten sei, nicht in die Zusammensetzung eines Radicals eingehen könne. Eine Erklärung dafür, daß doch zwei Substanzen, deren empirische Formeln Chlor in der einen wie Wasserstoff in der anderen ersetzend zeigen, in ähnlicher Weise Verbindungen einzugehen vermögen, versuchte Berzelius jetzt

auf Grund der Vorstellung, daß einem in gewisser Art sich verhaltenden Körper ein anderer zugefügt und ihn in Verbindungen begleiten könne, ohne an dem Verhalten jenes Körpers etwas Wesentliches, ohne namentlich sein Verbindungsvermögen zu ändern.

Es war diese Vorstellung keineswegs eine, zur Deutung der Constitution von Substitutionsderivaten neu vorgebrachte; sie findet sich schon viel früher, und auch nicht selten; aber nur an Weniges darf ich hier erinnern um zu zeigen, wie sie bereits vorher mehreren Chemikern als eine berechtigte erschienen war. Bald nach der sicheren Erkenntniß der Existenz der vegetabilischen Basen war von Robiquet die, von Berzelius auch später festgehaltene Ansicht aufgestellt worden, daß diese Körper Ammoniak als das ihre basischen Eigenschaften Bedingende mit einer anderen Substanz innig vereinigt enthalten. Darauf, daß gewisse Substanzen sich mit Säuren vereinigen können, ohne bei der Neutralisation der letzteren durch eine Base abgeschieden zu werden, hatte Berzelius 1822 aufmerksam gemacht, und u. a. die Milchsäure für eine solche Vereinigung von Essigsäure mit einer eigenthümlichen thierischen Substanz gehalten. Die Mandelsäure wurde von Liebig 1836 als eine solche Verbindung aus Bittermandelöl und Ameisensäure betrachtet; in Dem, was über die Producte der Einwirkung gewisser Säuren, vor allen der Schwefelsäure, auf organische Substanzen schon länger und dann namentlich seit 1834 durch Untersuchungen von Mitscherlich bekannt war, schienen gleichfalls Beweise für die Existenz solcher Verbindungen gegeben. An frühere Anschauungen sich anschließend war also die Erklärung, welche Berzelius 1838, bei der zuletzt besprochenen Auslassung gegen die Substitutionstheorie, dafür gab, weßhalb sich die Verbindung $C^4H^3Cl^2O$ dem Aethyloxyd C^4H^5O analog verhalte: die erstere sei $2CCl + C^2H^3O$, aus einem Chlorkohlenstoff und Methyloxyd so zusammengefügt, daß das Verhalten des letzteren fortbestehe und in Folge Dessen sich die ganze Verbindung ähnlich wie das Aethyloxyd mit Säure vereinigen könne. — In der Anwendung dieser Betrachtungsweise auf die bei Substitutionsvorgängen entstehenden Producte

ging Berzelius dann weiter, um gegenüber den der Substitutionstheorie entsprechenden und an sie anschließenden Ansichten über diese Verbindungen nachzuweisen, daß die Constitution derselben ganz im Einklange mit der, der electrochemischen Lehre gemäß ausgebildeten Radicaltheorie aufzufassen sei.

Veranlassung dazu bot sich bald. Nach der Entdeckung der Chloressigsäure verglich Dumas (vgl. S. 608) 1839 diese als $C^4Cl^3O^3, HO$ der Essigsäure $C^4H^3O^3, HO$ als eine ähnlich constituirte Substanz; in der Existenz derselben und in der Aehnlichkeit der Eigenschaften mit denen der Essigsäure fand er einen weiteren und entscheidenden Beweis dafür, daß in einer organischen Verbindung Chlor an die Stelle von Wasserstoff treten könne, ohne daß das Verhalten derselben wesentlich abgeändert werde. Unter den organischen Körpern existiren, wie Dumas da auf Grund der Beziehungen zwischen der Chloressigsäure und der Essigsäure, dem Chloral und dem Aldehyd aussprach, gewisse Typen, welche unter Fortdauer des Grundcharakters bestehen bleiben, wenn an die Stelle von Wasserstoff in ihnen Chlor oder ein ähnliches Element gebracht werde. Zusammenstellungen von Substitutionsproducten derselben Substanz unter sich und mit dieser waren schon vorher gegeben worden: so durch Laurent, durch Regnault für die Gruppen, welche das Naphtalin, das ölbildende Gas u. a. zu Ausgangspunkten haben; einen ähnlichen Bau solcher Verbindungen, sofern das substituirende Element an die Stelle des substituirten Wasserstoffs trete, hatte bereits Laurent angenommen, und von der Erhaltung der Moleculargruppirung bei dem Uebergang einer Verbindung in eine andere durch Substitution schon Regnault (1838) gesprochen. Eine erneute Beachtung wendete Dumas der Auffassung einer Verbindung und einer sich ähnlich verhaltenden, als Substitutionsproduct von ihr ableitbaren durch Beilegung desselben Typus zu (was darunter zu verstehen sei, wurde als durch die gegebenen Beispiele hinreichend verdeutlicht betrachtet; als chemische Typen hatte kurz vorher, 1838, Baudrimont gewisse Arten des Bau's der kleinsten Theilchen von

Verbindungen aus Atomen bezeichnet). — Statt Chlor könne man gewiß auch Brom, Jod, Schwefel und vielleicht Sauerſtoff in Verbindungen einführen, und zweifellos laſſen ſich auch dieſe einfachen Körper durch gewiſſe zuſammengeſetzte, nach Art der erſteren functionirende vertreten. Was die electrochemiſche Theorie betreffe, nach welcher die Vertretbarkeit des Waſſerſtoffs durch die electronegativſten Körper geläugnet werde, ſo beruhe ſie weder auf ſo evidenten Thatſachen, daß man unbedingt an ſie glauben müſſe, noch gewähre ſie als Hypotheſe für die Deutung und die Vorausſicht der Thatſachen großen Nutzen.

Noch einmal hatte ſich Berzelius in ſeinem Jahresbericht für 1838 darüber ausgeſprochen, daß die organiſchen Verbindungen nach denſelben Geſetzen wie die unorganiſchen zuſammengefügt ſeien, daß man ſie Dem gemäß unter Annahme zuſammengeſetzter Radicale betrachten und daß dafür die electrochemiſche Theorie leitend ſein müſſe. Bei der Erörterung der Frage, bis zu welchem Verhältniſſe wohl Sauerſtoff einem organiſchen Radical zutreten könne, hatte Berzelius hier noch einmal daran erinnert, daß es eine zwar wohl conſtatirte aber bis dahin für die organiſchen Verbindungen weniger in Betracht gezogene Verbindungsart gebe: die nämlich, wo das ſaure Oxyd eines einfachen oder zuſammengeſetzten Radicals mit einer anderen Subſtanz vereinigt ſei, ohne dabei ſein Vermögen, ſich mit Baſen zu verbinden, zu verlieren. Als eine ſolche Verbindung betrachtete da Berzelius auch die eben entdeckte Chloreſſigſäure; wahrſcheinlich ſei dieſe $C^2Cl^3 + C^2O^3, HO$, aus Oxalſäure und dem entſprechenden Kohlenſtoffchlorid beſtehend. Und nun nahm er Anlaß, ſich allgemeiner über die Verbindungen auszuſprechen, welche gleichzeitig Chlor und Sauerſtoff enthalten: daß in ihnen immer zwei nähere Beſtandtheile, eine Chlor- und eine Sauerſtoffverbindung eines einfachen oder eines zuſammengeſetzten Radicals enthalten ſeien, oder neben Anderem ein ſelbſt ſchon ſo zuſammengeſetzter Beſtandtheil wie z. B. das jetzt als $CO^2 + CCl^2$ betrachtete Chlorkohlenoxyd. Durch Vervielfachung der Formeln wurde es ermöglicht, Chlor und Sauerſtoff enthaltende Körper

in dieser Weise zu formuliren: länger schon bekannte und dann auch nach der ausführlicheren Veröffentlichung der durch Malaguti bezüglich der Einwirkung des Chlors auf Aetherarten gefundenen Resultate die dabei erhaltenen Verbindungen*). Noch strenger als früher wurde die electrochemische Theorie in Anwendung gebracht: für den Schwefel sei es nach dem electrochemischen Charakter desselben wahrscheinlich, daß er ebensowenig als der Sauerstoff in die Zusammensetzung eines Radicals eingehen könne**).

Wie Berzelius in solcher Weise die Lehre von der Constitution der organischen Verbindungen ausbilden zu sollen glaubte, fand wenig Beifall. Liebig sprach sich sogleich (1839)***) gegen diese Ansichten aus, als auf einer Menge von Hypothesen und unbewiesenen Voraussetzungen beruhend. Wenn das Chlor das Mangan bei aller Verschiedenheit dieser Elemente isomorph ersetzen könne, sei eine Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor auch als möglich zu betrachten, und Dumas' Auffassung dieses Vorgangs scheine den Schlüssel für die meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben. Wenn die Vergleichung der organischen mit den unorganischen Verbindungen für die Erkenntniß der ersteren viel genützt habe und für viele Fälle noch nicht aufgegeben werden dürfe, so sei sie doch nur bis zu einem gewissen Punkte durchführbar und darüber hinaus bedürfe man neuer Principien; als hier die richtige Deutung gewährend wurde die Substitution anerkannt.

Weiter ging in dem Widerspruche gegen Berzelius' Ansichten Dumas, welcher nicht sowohl solche Entwickelung derselben auf den von Berzelius als gesicherte betrachteten Grundlagen, sondern die letzteren selbst bestritt. In einer 1840 veröffentlichten Abhandlung†) präcisirte er die Frage bezüglich der

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXXII, S. 72.

**) Daselbst, Bd. XXXI, S. 13.

***) Daselbst, Bd. XXXI, S. 119, Bd. XXXII, S. 72.

†) Comptes rendus, T. X, p. 149; Annal. d Pharm., Bd. XXXIII, S. 259.

Anerkennung der Subſtitution und der dabei möglichen Fortdauer des chemiſchen Typus, bezüglich der Conſequenzen, welche ſich für die Beurtheilung bis dahin in Geltung geweſener Lehren ergeben. Daß das Subſtitutionsgeſetz etwas Neues, nicht ſchon aus dem vorher über die Geſetze, nach welchen die Elemente in Verbindungen eingehen, Bekannten einfach zu Folgerndes ſei, legte er da dar, und was ihm Charakteriſtiſches zukomme. Alle Elemente einer organiſchen Verbindung ſeien ſubſtituirbar durch andere, und ſelbſt für den Kohlenſtoff wurde die Möglichkeit der Subſtituirung behauptet. Für Verbindungen, welche in der Beziehung zu einander ſtehen, daß die eine als aus der anderen durch Subſtitution hervorgegangen betrachtet werden könne, wurde jetzt eingehender die Zugehörigkeit zu demſelben Typus erörtert. Die Bedeutung des letzteren Begriffes mehr noch hervorzuheben, hatte jetzt namentlich Regnault noch einmal beigetragen, als Dieſer 1839 ſeine Unterſuchungen über die Einwirkung des Chlors auf die von Chlorwaſſerſtoff gebildeten Aether des Weingeiſts und des Holzgeiſts und einige andere Aetherarten bekannt machte*); aus einem Kohlenwaſſerſtoffe C^4H^6 (ich gebrauche wiederum die Berzelius'ſchen Zeichen) laſſen ſich, indem Cl, O, S an die Stelle von H ſubſtituirt gedacht werde, verſchiedene Aetherarten des Weingeiſts ableiten, in welchen wiederum weniger oder mehr Waſſerſtoff durch Chlor ſubſtituirbar ſei; allen dieſen Verbindungen wurde dieſelbe moleculare Zuſammenſetzung, dieſelbe Moleculargruppirung zugeſprochen, und unter demſelben Geſichtspunkte wurden auch Verbindungen zuſammengeſtellt, wie Aether C^4H^5O, Aldehyd $C^4H^4O^2$, waſſerfrei gedachte Eſſigſäure $C^4H^3O^3$, welche in der Beziehung vorſchreitenden Eintretens von Sauerſtoff an der Stelle von Waſſerſtoff ſtehen. Als demſelben mechaniſchen oder molecularen Typus wie der nämlichen natürlichen Familie zugehörig wurden nun von Dumas alle diejenigen Verbindungen betrachtet, die unter einander in der

*) Ann. de chim. et de phys., 2. sér., T. LXXI, p. 353; Ann. d. Chem u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 310, Bd. XXXIV, S. 24.

Beziehung der Substitution eines Elementes durch eine äquivalente Menge eines anderen stehen, auch wenn sie so verschiedene Eigenschaften besitzen, wie z. B. der Alkohol $C^4H^6O^2$ im Vergleiche zu dem Essigsäurehydrat $C^4H^4O^4$ oder der Chloressigsäure $C^4Cl^3HO^4$; als demselben chemischen Typus wie der nämlichen Gattung zugehörig diejenigen Glieder einer solchen größeren Abtheilung, welche, wie z. B. die beiden letztgenannten Säuren, auch Uebereinstimmung bezüglich des chemischen Charakters zeigen: diejenigen Körper, wie Dumas sich ausdrückte, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten und mit denselben Grundeigenschaften begabt sind. — Bezüglich der Lehre von den organischen Radicalen wurde als zweifellos betrachtet, daß solche Atomgruppen wie das Cyan, das Amid, das in der Oxalsäure und das in der Benzoësäure angenommene Radical sich nach der Art von Elementen verhalten, ebenso wie von Verbindungen der unorganischen Chemie das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Stickoxyd und die Untersalpetersäure als in dieser Art sich verhaltend bekannt seien; aber die Existenz von Radicalen als unveränderlichen Verbindungen sei von der Typentheorie nicht anzuerkennen, sondern für das Benzoyl, für das Aethyl u. s. w. sei Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor unter Beibehaltung des wesentlichen Charakters als möglich zuzugestehen. — Bestimmter noch als vorher sprach sich aber Dumas jetzt dagegen aus, daß Berzelius' electrochemische Betrachtungsweise als Richtschnur für die Auffassung der Constitution der chemischen Verbindungen zu nehmen sei. Dargelegt wurde von ihm, daß nach dieser Betrachtungsweise die Qualität der Elemente dafür maßgebend sei, wie man sie — das Chlor, den Sauerstoff z. B. — als zum Aufbau chemischer Verbindungen mitwirkend, als die Eigenschaften derselben bedingend anzusehen habe, während die in der Untersuchung der Substitutionsvorgänge neu gewonnene Erkenntniß dazu führe, nicht die Qualität der in eine Verbindung eingehenden elementaren Atome sondern die Lagerung derselben als Das anzusehen, auf was die Eigenschaften der Verbindungen

beruhen. Hervorgehoben wurde jetzt, daß die electrochemiſche Betrachtungsweiſe es nothwendig mache, jede Verbindung als eine binär gegliederte anzuſehen, aber hervorgehoben wurde es, um daran den Vorwurf zu knüpfen, daß keine Anſicht geeigneter ſei, die Fortſchritte der organiſchen Chemie zu hemmen, als dieſe, während der Subſtitutions- und Typentheorie die Befähigung, chemiſche Vorgänge zu deuten und vorauszuſehen, in hohem Grade zukomme und eine auf die letztere Theorie gegründete naturgemäße Claſſification der organiſchen Verbindungen in Ausſicht ſtehe. Der Auffaſſung der kleinſten Theilchen aller Verbindungen als binär gegliederter Syſteme wurde jetzt die Annahme zuſammengeſetzter kleinſter Theilchen, die ein in ſich ohne ſolche Gliederung geſchloſſenes Ganze bilden: die ſ. g. unitariſche Betrachtungsweiſe gegenüber geſtellt, und offen wurde ausgeſprochen, daß nun zwei grundverſchiedene Vorſtellungen in der Chemie ſich gegenüber ſtehen: die ältere, welche der Qualität, die neuere, welche der Zahl und der Anordnung der eine Verbindung zuſammenſetzenden Atome den hauptſächlichen Einfluß auf die Natur der Verbindung zuſchreibe.

Noch fand die neue Lehre gewichtigen Widerſpruch. Liebig*) verwahrte ſich dagegen, daß er die Subſtitutionstheorie in ſolchem Umfang, wie Dumas es damals meinte, anerkenne; nur in ſpeciellen und ſehr beſchränkten Fällen bleibe bei Subſtitutionen die Conſtitution der urſprünglichen Verbindung ungeändert. Daß in ſo allgemeiner Weiſe, wie Dies Dumas' Ankündigung zu entnehmen war, jedes Element einer Verbindung unter Beibehaltung des Typus der letzteren durch ein anderes ſubſtituirbar ſei, erſchien als eine unbewieſene Behauptung, und der Spott darüber, was nach der letzteren Alles möglich ſei, blieb nicht aus**). Der härteſten Kritik unterzog die neue Lehre Berzelius in ſeinem Jahresbericht für 1839, namentlich in der Richtung, daß eine genügende Definition Deſſen, was man unter

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXIII, S. 301.

**) Daſelbſt, S. 308.

chemischem Typus, unter Grundeigenschaften der Verbindungen zu verstehen habe, durch Dumas nicht gegeben sei und die Anführung einzelner willkürlich gewählter Beispiele dafür keinen Ersatz gewähre, daß eben so wenig zu ersehen sei, was unter gleichartiger Anordnung der Atome eigentlich verstanden werde und wie diese zu ersehen sei, daß überhaupt die Substitutionstheorie eine sicherere Führung bei chemischen Betrachtungen, als die bisher herrschenden Lehren sie geboten hätten, keineswegs abzugeben vermöge. Was die im Anschluß an die Substitutionstheorie dargelegten Resultate neuerer Untersuchungen: so der zu Malaguti's Arbeiten hinzugekommenen Reguault's über die Einwirkung des Chlors auf Aetherarten betraf, glaubte Berzelius sie in seinen Jahresberichten den Chemikern nur seinen eigenen Ansichten entsprechend gedeutet — ohne alle Rücksicht auf jene Theorie, deren Werthlosigkeit in jeder Beziehung sich herausstelle — vorlegen zu sollen.

Mit gleicher Sicherheit glaubte Berzelius in den nächstfolgenden Jahren seine, der S. 612 ff. und 615 f. besprochenen Vorstellung entsprechenden Ansichten über die Constitution der weiter bekannt werdenden Substitutionsderivate als die wahrscheinlicheren betrachten zu können. Jene Vorstellung gestaltete sich zu einer besonderen Lehre: der von den gepaarten Verbindungen. Als Paarung (accouplement) hatte Gerhardt 1839*) eine gewisse Art der Vereinigung organischer Substanzen mit unorganischen bezeichnet, bei welcher sich beide innig zu einer Verbindung zusammenfügen, in der die charakteristischen Eigenschaften der beiden Substanzen nicht mehr erkennbar seien, das Verbindungsvermögen der einen, einer unorganischen Säure z. B. aber noch erhalten sei; die andere in die Zusammensetzung einer solchen gepaarten Verbindung eingehende Substanz war von ihm als der Paarling (la copule) benannt worden. Bei der Besprechung der damals bekannt gewordenen s. g. Platinbasen: daß Ammoniak in ihnen das eigentliche basisch Wirksame

*) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXXII, p. 184.

sei, in seinem Jahresbericht für 1840 nahm Berzelius diese Kunstausdrücke an, und er bezeichnete nun als gepaarte Säuren und Basen solche Vereinigungen einer Säure oder einer Base mit noch Anderem, dem Paarling, welche mit dem ursprünglichen Sättigungsvermögen der Säure oder der Base ohne Abscheidung des Paarlings Salze zu bilden vermögen. An Stelle der der Substitutionstheorie entsprechenden Formeln, welche ganz empirische seien, gab Berzelius auf Grund des über gepaarte Verbindungen Erkannten solche, welche er als rationelle betrachtete. Mehr wie einmal war er allerdings in der Lage, selbst bemerken zu müssen, daß die Beziehungen gewisser Verbindungen sehr einfach durch die ersteren Formeln ausgedrückt werden; aber das Einfachste, fügte er dann bei, sei nicht immer das Richtige. — Auf dem einmal betretenen Wege mußte aber Berzelius, wollte er nicht zurückgehen, weiter vorwärts schreiten, als Dies zuerst für ihn zu vermuthen gewesen war.

Die Constitution der bereits länger bekannten Substanzen hatte Berzelius bis jetzt immer noch der früher von ihm ausgebildeten Radicaltheorie gemäß betrachtet: in s. g. wasserfreien, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren das durch die beiden ersten Elemente Gebildete als Radical angenommen, die Essigsäure z. B. als Acetylsäure $(C^4H^3)O^3$ angesehen. Die Substitutionsderivate solcher Substanzen sollten eine ganz abgeänderte Constitution haben, die Chloressigsäure mit einem Chlorkohlenstoff gepaarte Oxalsäure, C^2Cl^3, C^2O^3 sein. Eine Aehnlichkeit der Eigenschaften, des Verhaltens der beiden genannten Säuren, welche wirklich auf Analogie der Constitution derselben schließen lasse, war von Berzelius nicht zugegeben, auch nicht nachdem Dumas als solche Aehnlichkeit des Verhaltens ausweisend hervorgehoben hatte, daß unter denselben Umständen, unter welchen die Chloressigsäure Chloroform C^2HCl^3 als Zersetzungsproduct giebt, die Essigsäure das dem Chloroform analog zusammengesetzte Sumpfgas C^2H^4 entstehen läßt; Berzelius rügte eine solche Vergleichung, welcher zu Liebe ohne sonstigen Grund das durch CH^2 auszudrückende Atomgewicht

des Sumpfgases verdoppelt werde. Die Aehnlichkeit der Constitution der Essigsäure und der Chloressigsäure wurde von Berzelius erst als annehmbar betrachtet, nachdem Melsens 1842 die Möglichkeit der Rückverwandlung der letzteren in die erstere kennen gelehrt hatte. Und jetzt glaubte Berzelius nicht, daß die Chloressigsäure in der Art constituirt sei, wie er Dies früher und so bestimmt für die Essigsäure angenommen hatte, sondern seine Ansicht über die Constitution der Essigsäure paßte sich nun der später von ihm für die Chloressigsäure aufgestellten an*): die Essigsäure möge als C^2H^3, C^2O^3 zu betrachten und wie die Chloressigsäure eine gepaarte Oxalsäure sein, nur C^2H^3 als Paarling an der Stelle von C^2Cl^3 in dem Chlorderivat enthalten.

Damit war die Zeit gekommen, wo der Widerstand Berzelius' gegen die Substitutionstheorie factisch erlahmte: in dem Zugeständnisse der Substitution innerhalb des angenommenen Paarlings bei Verbindungen, die als analoge anerkannt wurden, und ungeachtet der Vertheidigung der Ansicht, daß der chemische Charakter der gepaarten Verbindungen wesentlich durch den in ihnen enthaltenen wirksamen Bestandtheil bedingt sei und die Zusammensetzung des Paarlings dafür weniger in Betracht komme. Die Theorie der gepaarten Verbindungen konnte jetzt nicht mehr als ein Bollwerk gegen die Substitutionstheorie angesehen werden, auch nicht bei der für die erstere dadurch erhöhten Bedeutung, daß wichtige Untersuchungen, wie die durch Kolbe von 1843 an ausgeführten über die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff und über sich anschließende Gegenstände, ganz ihr entsprechend gedeutet dargelegt und daß Verbindungen kennen gelehrt wurden, deren synthetische Bildungsweise mit großer Sicherheit darauf schließen lasse, daß und wie sie als gepaart constituirt anzusehen seien. Wenn die von Berzelius als möglich hingestellte Ansicht, daß die Essigsäure eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure und in solcher Weise als der Chloressigsäure

*) Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. I (1843), S. 460, 709.

analog constituirt aufzufassen sei, jetzt als wahrscheinlich gemacht, dann selbst als bewiesen betrachtet wurde, so wurde damit auch ausdrücklich oder stillschweigend die Vertretbarkeit des Wasserstoffs in einer Verbindung — wenn auch nur in dem Paarling derselben — durch Chlor unter Fortdauer des chemischen Verhaltens und analoger Constitution zugegeben. Berzelius war allerdings bis zuletzt, ausdrücklich noch in seinem Jahresbericht für 1845 der Meinung, die von ihm da noch einmal als unter den irre führenden und besonnenere Erkenntniß hindernden Lehren voranstehend genannte Substitutions- und Typentheorie werde der Betrachtungsweise gegenüber nicht Stand halten, daß man bei der Vergleichung der Constitution organischer Verbindungen mit der für unorganische sicherer erkannten und bei der Annahme zusammengesetzter Radicale beharre, zugleich aber auch der, in vorher nicht zu ersehender Ausdehnung statthabenden Existenz gepaarter Verbindungen Rechnung trage. Größer und größer wurde die Zahl solcher Verbindungen, welche als gepaarte zu deuten waren, wenn für sie die Auffassungen der Substitutionstheorie nicht geradezu adoptirt werden sollten. Ueber mehr und mehr Classen organischer Verbindungen erstreckten sich Untersuchungen, aus welchen die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch Chlor u. A. unter Fortdauer des chemischen Charakters hervorging; während vorher Dies — ich habe im Vorhergehenden einiger der wichtigsten bezüglichen Arbeiten erwähnt und darf Vollständigkeit der Angaben hier nicht anstreben — namentlich für indifferente Körper, für Säuren und die von diesen gebildeten Aether nachgewiesen war, fand sich Dasselbe von 1845 an auch für Basen: zuerst durch A. W. Hofmann's Erkenntniß von Substitutionsderivaten des Anilins, welcher die von solchen Derivaten des Cinchonins durch Laurent rasch folgte. Aber nicht nur für solche neu entdeckte Verbindungen — für die letztgenannten als gepaarte Verbindungen des Ammoniaks — sondern auch für länger bekannte in zunehmendem Umfang erschien die Auffassung derselben als gepaarter nothwendig; daß die Essigsäure als eine gepaarte Verbindung erkannt sei, so sprach

Berzelius selbst aus, lasse vermuthen, die meisten vegetabilischen Säuren seien gepaarte, wenn man auch noch nicht wisse, was in ihnen Paarling, was Anderes, was in diesem das Radical sei.

An der Annahme der Existenz zusammengesetzter Radicale wurde da noch festgehalten, und diese Annahme hatte durch Bunsen's, 1837 begonnene Untersuchungen über die s. g. Kakodylverbindungen, durch die 1840 bewirkte Isolirung des Kakodyls eine Stütze gewonnen, wie früher für sie noch keine gegeben gewesen war. Eine große Reihe von Substanzen wurde da erforscht, welche ein gemeinsames Glied, die Atomgruppe $C^4H^{12}As^2$ (C=6, H=0,5, As=37,5 für O=8) enthalten; verschiedene Oxydationsstufen und Verbindungen mit Schwefel und mit Chlor, Selen-, Brom-, Jod-, Fluor- und Cyanverbindungen dieser merkwürdigen Atomgruppe wurden da bekannt, welche sich ganz so wie sonst ein unzerlegbarer Körper verhält; daß dieser mit allen Eigenschaften eines Metalles begabte zusammengesetzte Körper nicht etwa bloß eine hypothetische Fiction sei, sondern in der Wirklichkeit existire und sich in der That in isolirter Gestalt durch die Art seiner Verwandtschaft den Metallen anreihe*), zeigte Bunsen; und wohl hatte er Grund, da hervorzuheben, daß, wenn durch diesen Umstand die Theorie der organischen Radicale — wenigstens so weit sie diese Körperclasse betreffe — zu einer unbestreitbaren Thatsache werde, andererseits die Kakodylreihe selbst dadurch eine theoretische Bedeutung erlange, die zu dem sorgfältigsten Studium ihrer Verbindungen auffordere. Als den handgreiflichsten Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, daß die organische Verbindungsweise auf der Vereinigung zusammengesetzter Radicale mit electronegativen einfachen Körpern beruhe, beurtheilte auch Berzelius schon 1840 die Resultate dieser Untersuchungen; als den Grundpfeiler für die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen abgebend bezeichnete er sie 1844. Aber die Klarheit, mit welcher sich gemäß der Radicaltheorie die

*) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLII, S. 14.

Beziehungen dieſer Verbindungen darlegen ließen, die Einfachheit und Ueberſichtlichkeit, welche der Deutung der Conſtitution früher bekannter Verbindungen auf Grund der Annahme zuſammengeſetzter Radicale in ihnen um die Mitte des vierten Decenniums unſeres Jahrhunderts ſo viel Werth gegeben hatte, fand ſich keineswegs im Allgemeinen in den Formulirungen wieder, durch welche Berzelius in der jetzt von uns zu betrachtenden Zeit die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen auszudrücken verſuchte. Eine Unzahl hypothetiſcher Radicale wurde jetzt neu angenommen, aber die Annahme von keinem derſelben leiſtete mehr Das, was z. B. die des Acetyls bezüglich der Vergleichung unorganiſcher und organiſcher Verbindungen und zur Aneinanderreihung verſchiedener Verbindungen der letzteren Art ſeiner Zeit geleiſtet hatte: des Acetyls, welches jetzt nicht einmal mehr als in der Eſſigſäure exiſtirend angenommen wurde. — Stets verwickelter wurden die Formeln, welche Berzelius den Verbindungen als rationelle beilegte, und dabei äußerte er ſich doch mit zunehmender Sicherheit darüber, daß in dieſen Formeln Richtiges ausgedrückt, daß das Princip, auf welches hin ſie conſtruirt ſeien, das richtige ſei. Wie bewahrheitete ſich jetzt an ihm, was er lange vorher (vgl. S. 314) über den Einfluß der Gewohnheit bezüglich theoretiſcher Anſichten ausgeſprochen hatte; wie contraſtirte mit der Vorſicht, mit welcher er ſeine electrochemiſche Theorie aufgeſtellt hatte (vgl. S. 513), jetzt die Zuverſichtlichkeit in der Anwendung derſelben; wie mit ſeinen früheren Erinnerungen bezüglich der näheren Beſtandtheile ſelbſt einfacherer Verbindungen (vgl. S. 569 f. und 589 ff.) die Sicherheit, mit welcher er jetzt auch für complicirtere ſolche Beſtandtheile angeben zu können glaubte; wie endlich mehr und mehr hervortretend die Auffaſſung ſolcher Beſtandtheile als in den Verbindungen abgeſchloſſen exiſtirender damit, daß er ſelbſt früher (vgl. S. 590; ſo auch noch in ſeinem Jahresbericht für 1834) die zu dem Atom einer Verbindung vereinigten elementaren Atome als alle unter ſich zu Einem Ganzen zuſammenhängend, die ſ. g. rationellen Formeln nur als für beſtimmte Zerſetzungen Ausdruck

abgebend und gerade deßhalb auch die Annahme verschiedener rationeller Formeln als in diesem Sinne zulässig betrachtet hatte. Für Vorstellungen, bezüglich derer er früher solche Verwahrungen für nöthig befunden hatte, sprach sich Berzelius rückhaltloser und mit zunehmender Bestimmtheit aus, in dem Maße, als jenen Widerspruch entgegengesetzt wurde und dieser Einfluß gewann.

Widerspruch gegen das System der Chemie, welches Berzelius repräsentirte, war aber jetzt im vollsten Maße vorhanden. Wankend geworden, nicht mehr haltbar waren nicht etwa nur die Ansichten, welche in der organischen Chemie vorher gegolten hatten, sondern durchweg, auch in der unorganischen Chemie waren ältere, bisher noch beibehaltene Lehren, wie die über die Constitution der s. g. Sauerstoffsäurenhydrate, der sauerstoffhaltigen Salze, über die Verbindungsverhältnisse der verschiedenen Säuren, so in Zweifel gezogen, wie wir Dies in dem Vorausgehenden betrachtet haben. Dumas hatte Recht gehabt, als er 1840 (vgl. S. 619) davon sprach, daß der älteren Auffassung der chemischen Verbindungen jetzt eine grundverschiedene gegenüber getreten sei: der älteren Lehre, nach welcher für die Verbindungen die Qualität der darin enthaltenen Atome als das Wesentliche in Betracht komme und durchweg binäre Zusammenfügung aus näheren Bestandtheilen anzunehmen sei, die neuere, nach welcher die Zahl und die Anordnung der eine Verbindung zusammensetzenden Atome das die Eigenschaften derselben Bedingende und eine Verbindung nicht etwas binär Gegliedertes sondern Ein Ganzes sei. Kleiner wurde die Zahl der Anhänger, größer die der Gegner des bisher herrschenden Systemes. Liebig, welcher gegenüber den hergebrachten Lehren über die Säuren und die Salze andere Vorstellungen vertreten und die Autorität der ersteren erschüttert hatte, erklärte sich 1845*) für die neue Auffassung; was A. W. Hofmann damals gefunden hatte: die Hervorbringung chlor- und bromhaltiger organischer Basen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LIII, S. 1.

ſchien ihm den definitiven Beweis dafür abzugeben, daß der chemiſche Charakter einer Verbindung keineswegs, wie Dies die electrochemiſche Theorie vorausſetze, von der Natur der darin enthaltenen Elemente, ſondern lediglich von der Lagerungsweiſe derſelben bedingt ſei. Solche Anſichten theilten bald Viele. Aber Wenige nur verſuchten, die jetzt gewonnene Erkenntniß der Darlegung des ganzen Gebietes der Chemie zu Grunde zu legen: jener Erkenntniß gemäß allem Dem Ausdruck zu geben, für deſſen Angabe in Formeln und Benennungen die Meiſten ſich noch der früheren Schreib- und Sprachweiſe, wenn auch nur als etwas conventionell Beibehaltenen, bedienten, die Conſequenzen aus jener Erkenntniß nach allen Richtungen aber namentlich auch nach der hin in Anwendung zu bringen, daß unrichtige Vorſtellungen über die Zuſammenfügung der chemiſchen Verbindungen, über die bis dahin angenommenen näheren Beſtandtheile derſelben beſeitigt und nicht weiter verbreitet werden.

A. Laurent (1807—1853) und C. Gerhardt (1816—1856) — zwei Forſcher, deren Namen in der Geſchichte der Chemie immer vereint bleiben werden — waren es, welche Dies zu bewirken ſuchten und mit unerſchütterlicher Ausdauer nach dieſem Ziele hinſtrebten: Laurent, der ſchon 1836 (vgl. S. 610) den bisherigen Vorſtellungen widerſtreitende Anſichten über die Conſtitution und die Claſſification der organiſchen Verbindungen ausgeſprochen hatte und welchen dann die Ausbildung dieſer Anſichten unter Bekämpfung der älteren Lehre ſtetig beſchäftigte, und Gerhardt, welcher namentlich in der letzteren Richtung mit Laurent und dafür thätig war, daß die Deutung chemiſcher Vorgänge frei von Fictionen bleibe, letztere nicht ſo wie thatſächlich Erkanntes aufgefaßt und vorgebracht werden. Einen hervorragenden Antheil an der Ueberführung des chemiſchen Syſtemes in den jetzigen Zuſtand desſelben haben jene beiden Männer, deren Wirkſamkeit während weitaus der größten Zeit derſelben ſo wenig Anerkennung fand; war es doch nur Gerhardt, nach Laurent's Tode, gegönnt, eben noch zu ſehen, daß die von ihnen vertretene Richtung zu allgemeinerer Geltung

kam. Beide haben in einer großen Zahl wichtiger Untersuchungen das Material vermehrt, über welches die Chemie gebietet und das für die Begründung theoretischer Ansichten von Wichtigkeit ist; mit großer Begabung für die Erfassung von Thatsachen unter allgemeineren Gesichtspunkten waren Beide ausgestattet: Laurent dabei eher geneigt, in einer Hypothese und in Folgerungen aus derselben über Das hinauszugehen, zu was das thatsächlich Festgestellte berechtigen mochte, Gerhardt mehr an Dieses sich haltend, aber dabei befähigt, es mit besonderer Uebersichtlichkeit und die Beziehungen zwischen einzelnen Thatsachen mit großer Klarheit darzulegen. Vorzugsweise um des Zusammenhanges mit theoretischen Ansichten, um der Prüfung und Bestätigung solcher Ansichten willen gewährten ihnen die durch Versuche erlangten Resultate Interesse; hart beurtheilt, wo ihre Angaben über Thatsächliches beanstandet oder später berichtigt wurden, fanden sie für ihre Leistungen auch da wenig Zustimmung, wo Dies nicht der Fall war. Bei dem Bewußtsein, daß sie in der Auffassung allgemeinerer Beziehungen zwischen den verschiedenen Körpern und damit vieler Einzelheiten ihren Zeitgenossen voraus seien — und sie waren es —, wurden sie durch die Zurückweisung ihrer Ansichten als unwissenschaftlicher, verworrener und verwirrender Vorstellungen, durch die Anzweifelung vieler ihrer Behauptungen, die allerdings theilweise mehr auf theoretische Erwägungen gestützt als experimental in genügend erscheinender Weise glaublich gemacht waren, verbittert. Der herausfordernde Ton, mit welchem sie dann das von ihnen als besser erkannt Betrachtete Dem, was Andere noch als begründet oder zulässig ansahen, gegenüberstellten, verletzte und trug dazu bei, daß ihnen eine Beurtheilung zu Theil wurde, an welche zurückzudenken peinlich ist; rücksichtslos behandelt gingen sie rücksichtslos vor in dem Streite wider die Vertreter und Anhänger der bis dahin herrschenden Lehren und die Beibehaltung älterer Vorstellungen, von welchen ihre eigenen Auffassungen mehr und mehr divergirten: in der Weise, daß bei Laurent und Gerhardt ebensolche Betrachtungen über die Constitution

der Verbindungen, wie sie schon früher als die richtigen vorgebracht gewesen waren, immer mehr hervor-, bei ihren Gegnern immer mehr zurücktraten.

Denn jene älteren Vorstellungen hatten doch auch Laurent und Gerhardt zuerst mindestens in Beziehung auf viele Punkte getheilt und an jene sich anschließend hatten auch sie die frühesten Resultate ihrer Forschungen dargelegt; allmälig kamen sie in größeren Gegensatz zu denselben und zu der s. g. unitarischen Betrachtungsweise. Was sie da zur Anerkennung zu bringen suchten: eine auch mehr als zwei Elemente enthaltende Verbindung sei Ein zusammenhängendes Ganze und nicht so aus, in ihr abgeschlossen existirenden näheren Bestandtheilen zusammengefügt, wie Dies nach der bisher herrschenden Ausdrucksweise der Fall sein sollte, und aus einzelnen Bildungs- oder Zersetzungsweisen lasse sich nicht darauf schließen, daß und welche nähere Bestandtheile in einer Verbindung enthalten seien, — gerade Das war wiederholt schon von Solchen hervorgehoben worden, die an der Ausbildung jener Vorstellungen vorzugsweisen Antheil genommen hatten und sie jetzt noch vertraten. Daran, wie sich Berzelius hierüber wiederholt, nicht bloß früher bezüglich der organischen Verbindungen (vgl. S. 533) sondern auch später und ganz allgemein geäußert hatte, habe ich S. 625 noch einmal erinnert, daran, wie Liebig 1834 und 1838, S. 572 und 597. Dem entsprach allerdings oft nicht die Art, wie über die Zusammensetzung gewisser Verbindungen aus näheren Bestandtheilen discutirt, und die Bestimmtheit, mit welcher von der Existenz der letzteren in den ersteren gesprochen wurde, und namentlich bei Berzelius trat während des Streites mit den Neuerern mehr und mehr Verwechselung, wie man den älteren Vorstellungen gemäß die Zusammensetzung gewisser Körper denken könne, damit, wie diese Körper wirklich constituirt seien, hervor. Der Widerspruch gegen die bisherigen Vorstellungen als Hülfsmittel, das Verhalten und die Beziehungen der verschiedenen Körper zu deuten, ging allerdings bald auch dahin, daß man selbst nicht in diesem Sinne in Verbindungen solche

nähere Bestandtheile annehmen dürfe, deren Vorhandensein in ihnen nicht erweisbar sei, die für sich nicht dargestellt und die nach der ihren Atomen beigelegten Zusammensetzung nicht existenzfähig seien. Es war im Hinblicke darauf, wie viele solche Bestandtheile: wie viele s. g. wasserfreie Säuren, Radicale und andere hypothetische Körper für die Angabe der Zusammensetzung der Verbindungen in Gebrauch genommen, für die Erläuterung der chemischen Vorgänge benutzt waren, daß Laurent von 1845 an öfters es aussprechen zu dürfen glaubte, die Chemie sei zu der Lehre von den Körpern geworden, welche nicht existiren; es war im Hinblicke darauf, wie willkürlich die Anhänger der älteren Lehren in der Annahme von Atomgruppen als Radicalen seien, daß er dann den gegen die Substitutionstheorie ergossenen Spott (S. 619) mit der Ankündigung der Entdeckung einer als Eurhyzen benannten Atomgruppe vergalt, welche als ein Radical zu betrachten und die doch nur Wasserstoffhyperoxyd sei.

Der Versuch, eine andere Betrachtungsweise für die Zusammensetzung der Verbindungen zu Anerkennung zu bringen, glückte nicht sofort. Von Denen, welche die Nothwendigkeit eines solchen Versuches einsahen, wurde die Ausführung desselben auch nicht in übereinstimmender Weise aufgefaßt; war schon vorher die Ueberzeugung der verschiedenen Chemiker, wie man der Zusammensetzung der Verbindungen am Besten Ausdruck gebe, nicht übereinstimmend gewesen, so nahm nun noch die Ungleichartigkeit der Ansichten, die Mannigfaltigkeit der Meinungen während längerer Zeit zu, bis über die Mitte unseres Jahrhunderts hinaus, wo die bisherige Zersplitterung einer langsam vorschreitenden Verständigung, einer Ausgleichung bis dahin sich entgegenstehender Ideen zu weichen begann. Dazu trug wesentlich auch die Erkenntniß neuer Classen von Verbindungen bei, und richtigere Auffassung der Beziehungen zwischen verschiedenen Substanzen auf Grund weiter gehender Experimentaluntersuchungen. Aber auch während der Zeit, für welche das Aufkommen allgemeinerer Lehren in dem Vorhergehenden hauptsächlich besprochen wurde, war eine große Zahl wichtiger Beobachtungs-

resultate gewonnen, waren bedeutendere Experimentalunterſuchungen ausgeführt worden, deren einige in näherem Zuſammenhange mit der Begründung, mit der Unterſtützung ſolcher Lehren ſtanden, während andere ebenwohl zu erheblichſter Erweiterung des chemiſchen Wiſſens beitrugen, ohne zunächſt in die Discuſſion von Fragen hineinzugreifen, die das chemiſche Syſtem im Ganzen betrafen. Nur einzelne Unterſuchungen der erſteren Art konnten im Vorhergehenden, können ſpäter bei der Darlegung der Entwickelung allgemeinerer Anſichten beſprochen werden; wenigſtens an einige andere Arbeiten, an andere wichtige Fortſchritte der Chemie bis zu 1858 etwa will ich kurz erinnern, bevor ich darüber berichte, wie nach der Beſtreitung der älteren Lehren um 1840 die Grundlagen für die jetzt geltenden Betrachtungsweiſen gewonnen wurden.

Erinnerung an einige wichtigere Fortschritte der Chemie bis um 1858.

Bei der Darlegung, wie bezüglich der Zusammensetzung der Körper allgemeiner Gültiges erkannt wurde, wie umfassendere neue Ansichten aufkamen und wie lange ihr Einfluß sich geltend machte, konnte verhältnißmäßig nur weniger unter den vielen Untersuchungen gedacht werden, welche für das Vorschreiten der Chemie von besonderer Bedeutung gewesen sind. Vervollständigende Angaben zu bringen habe ich bereits mehrmals versucht: so S. 300 ff. für die Zeit seit Lavoisier bis um 1810, so S. 439 ff. unter Beschränkung auf Untersuchungen über Gegenstände, die der unorganischen Chemie angehören, für die Zeit von 1810 bis 1840. Noch einmal versuche ich es, wenigstens einigermaßen die Lücken auszufüllen, welche für die Berichterstattung bis zu dem letzteren Zeitpunkte noch geblieben sind, und zugleich, soweit es hier zulässig ist, zusammenzustellen, was dem nachfolgenden Abschnitte zur Ergänzung gereichen mag, in welchem ich die Ausbildung allgemeinerer Lehren bis um 1858 besprechen werde. Aber in dem Maße, als wir der Gegenwart näher kommen, stellen sich immer größere Schwierigkeiten Dem entgegen, daß ein solcher Versuch in irgend genügender Weise gelinge: die stets wachsende Zahl von Arbeiten, die als wichtige zu betrachten sind, die Unmöglichkeit, sie alle hier namhaft zu machen, die Unsicherheit, welche auswählen und wo die Grenze für die hier namhaft zu machenden ziehen. Noch ungleichmäßiger

und unbefriedigender, als die früher gegebenen ähnlichen Uebersichten, wird die jetzt zu bietende ausfallen; ganz abgesehen davon, daß ich auch für sie über jene Zeit, 1858 etwa, nicht hinausgehe und Angaben über spätere wichtige Arbeiten und die Namen Derer, welche sie ausführten, fehlen.

Vieles, was die Molecular-Constitution der Körper im Allgemeinen betrifft, hatte ich in dem Abschnitt über die Ausbildung der atomistischen Theorie bis gegen 1840 (S. 343 bis 438) zu besprechen: namentlich auch die von Avogadro 1811 und dann von Ampère aufgestellte Lehre, daß zweierlei Arten kleinster Theilchen: physikalisch kleinste und chemisch kleinste zu unterscheiden seien. Diese Lehre fand lange nur bei wenigen Chemikern Zustimmung; daß Dumas 1827 und gegen 1837 (vgl. S. 424 f. und 437) ihr zuneigte, Gaudin 1832, Persoz 1835 für ihre Speculationen von ihr ausgingen, brachte sie noch nicht zu allgemeinerer Anerkennung. Darüber, wie die Unterscheidung der Molecüle und der Atome in der Chemie festeren Fuß gewann, habe ich in dem folgenden Abschnitte zu berichten, und da wird sich zeigen, daß sie hier weniger zu Geltung kam auf Grund der früheren allgemeineren Betrachtungen über die gasförmigen Körper, sondern wesentlich durch die genauere Untersuchung, welche relative Gewichte gewisser Körper einerseits nach der Entstehung und den Eigenschaften der letzteren den kleinsten Theilchen derselben für den freien Zustand, welche Gewichte andererseits den in die Zusammensetzung solcher Theilchen sie enthaltender Substanzen eingehenden Theilchen jener Körper beizulegen seien: als etwas für bestimmte einzelne Körper unabweisbar sich Ergebendes, dessen Verallgemeinerung allerdings mit schon vorher Behauptetem übereinstimmte. An die Erkenntniß, daß auch die Molecüle unzerlegbarer Körper als aus Atomen zusammengefügt anzusehen seien, knüpften sich dann auch Anwendungen derselben zur Erklärung des besonderen Verhaltens solcher Körper in dem s. g. Entstehungszustand und des Freiwerdens unter gewissen Umständen;

namentlich an die in letzterem Betreffe von Brodie 1850 veröffentlichten Anschauungen ist hier zu erinnern.

Wie man mit der Existenz chemisch verschiedener Körper von gleicher Elementarzusammensetzung bekannt wurde, habe ich S. 554 ff. besprochen; wie damit, daß die kleinsten Theilchen des nämlichen Körpers sich zu wesentlich verschiedenen Krystallformen aneinander lagern können, auch bereits (S. 398 ff. und 415 f.). Der Lehre vom Dimorphismus fügte dann die vom Amorphismus J. N. Fuchs hinzu, der von 1833 an es zu Beachtung brachte, welche Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung dem Krystallisirt- oder s. g. Gestaltlossein starrer Körper entsprechen kann. Berzelius' Auffassung, daß schon den kleinsten Theilchen eines unzerlegbaren Körpers in s. g. allotropischen Zuständen des letzteren ungleiche Eigenschaften zukommen, leitete ihn von 1840 an zu der Entwickelung der Ansicht, diese Ungleichheit könne auch noch nach der Vereinigung mit Anderem fortdauern und die Verschiedenheit quantitativ gleich zusammengesetzter Verbindungen darauf beruhen, daß sie das nämliche Element in verschiedenen Modificationen enthalten.

Nach der Entdeckung des Isomorphismus (S. 409 ff.) war auch für künstlich darzustellende Körper die Feststellung der Krystallform wegen der Beziehungen zwischen der letzteren und der Zusammensetzung von erhöhter Wichtigkeit. Mitscherlich's Arbeiten in dieser Richtung, die von 1819 an so Bedeutendes ergaben, schlossen sich bald, von 1823 an, die durch H. J. Brooke und durch Haidinger, von 1826 an die durch G. Rose für solche Körper ausgeführten Bestimmungen an; aus der stets wachsenden Zahl Solcher, die in ersprießlichster Weise sich nachher mit derartigen Bestimmungen beschäftigten, kann ich hier nur Wenige nennen, welche durch die Deutung der dabei erhaltenen Resultate zur Beantwortung wichtiger chemischer Fragen beigetragen und die mit der Sicherheit der krystallographischen die der chemischen Untersuchung zu vereinigen gewußt haben: Pasteur, dessen noch einmal (S. 641 f.) zu erwähnende Forschungen 1848 begannen, Marignac, der von 1848, Rammels-

berg, welcher von 1852 an so Vieles in dieser Abtheilung unseres Wissens geleistet hat. — Es mehrte sich auch das bezüglich der künstlichen Hervorbringung krystallisirter Substanzen Bekannte; der, bis 1827 zurückgehenden Versuche A. C. Becquerel's, durch sehr langsame, namentlich durch sehr schwache electrische Ströme eingeleitete Ausscheidung sonst schwierig krystallisirt darzustellende Substanzen in diesem Zustande zu erhalten, ist hier zu gedenken, und unter den vielen späteren, vorzugsweise auch in der Absicht der künstlichen Nachbildung krystallisirter Mineralien unternommenen sei hier nur an die durch Ebelmen von 1847, durch Senarmont und durch Daubrée von 1849 an ausgeführten erinnert.

Während für eine schwer zu übersehende Anzahl von Verbindungen die Zusammensetzungsverhältnisse und die sie ausdrückenden Formeln erforscht und bezüglich der Annahme näherer Bestandtheile die bereits besprochenen oder noch zu besprechende Ansichten aufgestellt und discutirt wurden, suchte man sich auch darüber klarer zu werden, unter welchen Umständen und unter dem Einflusse welcher Kräfte die Bildung und die Zersetzung von Verbindungen vor sich gehe; Mitscherlich 1834 und Berzelius 1835 unterschieden die Contactwirkung oder katalytische Kraft als eine eigenthümliche, und Liebig fügte 1839 Dem, was in jener Beziehung zu beachten sei, die Wirkung durch Mittheilung der chemischen Thätigkeit hinzu. — Ob Berthollet's Lehre über die Bildung und Zersetzung von Verbindungen, namentlich von Salzen (vgl. S. 229) etwas Richtiges enthalte, war der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, unter denen ich hier nur der durch Gladstone von 1854 an ausgeführten gedenken kann; näheres Eingehen hierauf, auf die — so u. A. von Bunsen 1853 — nach anderen Richtungen bezüglich der Verwandtschaftswirkungen gefundenen Resultate muß ich mir hier versagen.

Neben den nach bestimmten Proportionen zusammengesetzten Verbindungen blieben die nach stetig wechselnden Verhältnissen sich bildenden nicht vernachlässigt. Die Löslichkeit vieler Salze

in Waſſer bei verſchiedenen Temperaturen lehrte Gay-Luſſac 1819 genauer kennen, und 1839, daß der Uebergang eines Körpers aus dem ſtarren Zuſtand in den flüſſigen an ſich die Löslichkeit nicht abändert. Dem vorher bereits über ſ. g. überſättigte Löſungen bekannt Gewordenen wurde erheblichſte Erweiterung und neues Intereſſe durch Loewel's 1850 begonnene Unterſuchungen. — Was in Betreff der Gasabſorption durch W. Henry und durch Dalton ſchon 1803 in der Aufſtellung der nach dieſen Forſchern benannten Geſetze behauptet worden war, erhielt ſeine Begründung 1855 durch Bunſen's genauere Unterſuchung, welche zuſammen mit den an ſie ſich anſchließenden Arbeiten das Fundament unſeres auf dieſen Gegenſtand bezüglichen Wiſſens abgab.

Für ſolche Befeſtigung und Erweiterung des chemiſchen Wiſſens waren auch die innerhalb des Gebietes der Phyſik gemachten Fortſchritte von erheblichem Belang. Doch auf wie wenige, für die der Chemie unmittelbar folgenreichſte von dieſen kann ich hier hindeuten; nicht einmal auf Einzelheiten, welche die Prüfung des Mariotte'ſchen Geſetzes, die Berichtigung des Ausdehnungscoëfficienten gasförmiger Körper betreffen, darf ich hier eingehen, noch die verſchiedenen Arbeiten über die Verdichtung von Gaſen aufzählen (an die Faraday's wurde S. 434 erinnert; die Kohlenſäure ſtellte in größerer Menge verflüſſigt und im ſtarren Zuſtande Thilorier 1834 dar). Vollends muß ich davon abſtehen, zu beſprechen, wie die ſ. g. mechaniſche Theorie der Wärme zur Geltung kam, die ſeitdem auch für die theoretiſche Chemie ſo viel Wichtigkeit zu beanſpruchen hat. Unvollſtändig können auch nur die Angaben über genauere Beſtimmung des ſpecif. Gewichtes von Gaſen ſein, wenn ich, der daraus für die Chemie hervorgegangenen Reſultate wegen, der Arbeiten von Arago und Biot (1806), von Berzelius und Dulong (1820), von Dumas und Bouſſingault (1841) und namentlich der von Regnault (1845) gedenke. Die Geſetzmäßigkeit, welche das ſpecif. Gewicht von Gaſen mit der Dif-

fusion derselben verknüpft, wurde durch Graham 1831 entdeckt, 1833 in weiteren Kreisen bekannt; gleich hier mag Erwähnung finden, daß derselbe Forscher der Untersuchung der Bewegung der Molecüle gasförmiger Substanzen nachher auch die der Molecüle tropfbar-flüssiger hinzufügte: in seinen von 1850 an veröffentlichten Arbeiten über die Diffussion von Flüssigkeiten, deren Resultate sich an die bezüglich der (durch Dutrochet 1827 so benannten) Endosmose erworbenen anschlossen (die weiter ausgebildeten dialytischen Verfahren für die Scheidung flüssiger und gasförmiger Körper lehrte Graham erst nach der Zeit kennen, über welche ich hier berichte).

In den verschiedensten Theilen der Chemie bedingte das Eingreifen physikalischer Forschungen Fortschritte, und vergalt sich Dieses für die Physik mit Bereicherung der ihr zugehörigen Kenntnisse. — Wie wichtig sind die Untersuchungen über die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen geworden, die über das Bereich früher gewonnener Resultate hinaus und diese an Genauigkeit übertreffend ausgeführt wurden; so durch Dulong (vor 1838), durch Heß (von 1839), durch Andrews (von 1841), durch Favre und Silbermann (von 1844 an; mit den so lange in Geltung gebliebenen Zahlen wurden die letzteren Untersuchungen 1852 und 1853 zu einem gewissen Abschlusse gebracht), um aus der größeren Anzahl der an hierher einschlagenden Arbeiten Betheiligten (auch J. Thomsen's Beschäftigung mit diesem Gegenstande begann schon 1853) nur Einige zu nennen; und wie schwer wird es, dabei nicht auch Solcher zu gedenken, welche für die Ermittelung der bei Aenderungen des physikalischen Zustandes statthabenden Wärmewirkungen thätig waren.

Zu Dulong und Petit's bereits S. 394 f. besprochener Erkenntniß (1819) eines Zusammenhanges zwischen den specif. Wärmen chemischer Elemente für den starren Zustand und den Atomgewichten der letzteren kam 1831 Neumann's Entdeckung eines eben solchen Zusammenhanges zwischen den spec. Wärmen und den s. g. stöchiometrischen Quantitäten bei chemisch ähnlich

zusammengesetzten starren Verbindungen; wie nahe es mir auch liegt, eine vollständigere Aufzählung Derjenigen zu geben, die an der Erforschung der Beziehungen zwischen der spec. Wärme und der chemischen Zusammensetzung starrer Substanzen gearbeitet haben, darf ich doch hier nur die Leistungen Regnault's (von 1840 an; ich habe später noch einmal auf sie Bezug zu nehmen) hervorheben.

Von den Ermittelungen der Ausdehnung starrer und tropfbar-flüssiger Körper gewannen vorzugsweise die für die letzteren an Umfang und an Genauigkeit durch die Arbeiten Mehrerer, darunter J. Pierre's (von 1845 an). Die Resultate derartiger Bestimmungen kamen in Anwendung für die Versuche, Beziehungen zwischen der Raumerfüllung der durch die chemischen Formeln ausgedrückten Gewichte und der Zusammensetzung der betreffenden Flüssigkeit zu erkennen. Für starre Substanzen solche Beziehungen nachzuweisen, suchten schon früher Einzelne, seit 1839 Mehrere, H. Schröder (von 1840 an) u. A., und dann, von 1841 an, wurden in einer, mit den später erlangten Ergebnissen in näherem Zusammenhange stehenden Weise auch die tropfbar-flüssigen Verbindungen in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen.

Von 1841 an wurden auch Beziehungen zwischen den Siedepunkten namentlich organischer Verbindungen und der Zusammensetzung derselben, wie diese durch die chemischen Formeln auszudrücken ist, erkannt, und ein weiteres Hülfsmittel wurde damit dafür gewonnen, die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen solcher Verbindungen festzustellen. — Unter Denen, welche die Spannkraft von Dämpfen untersuchten, führte Regnault (von 1844 an) solche Bestimmungen für die größte Zahl von Körpern mit nicht übertroffener Genauigkeit aus. — Von vorzugsweiser Bedeutung für die Chemie war die Ermittelung der Dampfdichten. An die Leistungen Früherer: Gay-Lussac's (S. 334), Dumas' (S. 424), Mitscherlich's (S. 428) schlossen sich die einer großen Zahl von Forschern an, unter diesen Bineau's (von 1838 an), Cahours' (von 1844 an,)

wo er für den Essigsäuredampf das Constantwerden der Dampfdichte erst hoch über dem Siedepunkt nachwies), H. Sainte-Claire Deville's (dessen Versuche, Dampfdichten auch oberhalb der bis dahin eingehaltenen Temperaturgrenze zu bestimmen, 1859 begannen). Und an dieser Stelle mag auch der von dem Letzteren (seit 1857) ausgeführten Untersuchungen über die von ihm als Dissociation bezeichnete Zersetzung chemischer Verbindungen durch höhere Temperatur gedacht werden, welche über theilweise schon früher (so durch Grove 1847) wahrgenommene und viele neu aufgefundene hierher gehörige Vorgänge Aufschluß gaben.

Welche Wirkungen als s. g. electrothermische die Electricität ausüben kann, wurde jetzt auch besser beurtheilt. Aber auch die s. g. electrochemischen Vorgänge blieben nach der schon früher (vgl. S. 432 ff., 452 ff.) bezüglich ihrer erworbenen Erkenntniß Gegenstand vielfältigster Forschung. Wichtigste technische Anwendung erhielt die Electrolyse in der von 1838 an durch M. H. Jacobi eingeführten, auch durch Spencer aufgefundenen Galvanoplastik, in Dem, was 1840 durch A. de la Rive, durch H. und G. Elkington, durch Ruolz bezüglich des Ueberziehens eines Metalles mit einem anderen kennen gelehrt und dann von so Vielen weiter bearbeitet wurde. Eingehender kann ich darüber hier nicht berichten, ja nicht einmal über die Ausbildung unserer Kenntnisse über die electrolytischen Vorgänge unter dem rein wissenschaftlichen Gesichtspunkt, wie wir sie so zahlreichern Forschern: nach Faraday A. C. Becquerel (welcher 1844 den Nachweis dafür erbrachte, daß das s. g. electrochemische Aequivalent eines Elementes sich bei Ausscheidung desselben aus verschiedenen Verbindungen verschieden ergeben kann), H. Buff und vielen Anderen verdanken. Wie unvollständig muß auch bleiben, was ich bezüglich einzelner für die Chemie werthvoller Resultate electrolytischer Untersuchungen hier andeuten darf: die Wichtigkeit der 1839 und 1840 veröffentlichten Versuche Daniell's über die Einwirkung eines galvanischen Stromes auf wässerige Lösungen sauerstoffhaltiger

Salze für die Prüfung der älteren Lehre über die Conſtitution dieſer Salze; die der durch Bunſen (von 1852 an) und unter ſeiner Leitung ausgeführten Reductionen von Erd-, Alkali- u. a. Metallen für die unorganiſche Chemie, die der durch Kolbe 1847 und 1849 mitgetheilten Unterſuchungen über die Zerſetzung der Valerianſäure und die der Eſſigſäure durch den electriſchen Strom für die organiſche Chemie. — Ungelockert erhielt ſich die Verknüpfung zwiſchen der Electricitätslehre und der Chemie, auch als in der letzteren nicht mehr ſo wie früher (vgl. S. 499 ff.) die electrochemiſche Theorie als die Grundlage für die Deutung der Verwandtſchaftserſcheinungen und der Conſtitution der Verbindungen anerkannt war. Dafür trat um ſo mehr hervor, mit wie wirkſamen Hülfsmitteln zur Einleitung chemiſcher Vorgänge die Electricitätslehre die Experimentalchemie auszuſtatten vermag; daran doch wenigſtens mag hier erinnert werden, daß erfolgreicher als A. C. Bequerel 1835 Daniell 1836 ſeine conſtante Kette conſtruirte, dann Grove 1839 und Bunſen 1842 die nach ihnen benannten Apparate kennen lehrten und die Inductions-Electriſirmaſchinen etwa ſeit 1852 für den Gebrauch in Laboratorien Bedeutung gewannen.

Beträchtliche Erweiterung erfuhr das bezüglich der chemiſchen Wirkungen des Lichtes Erkannte. Lange beſchränkten ſich zwar die hierüber angeſtellten Unterſuchungen auf die genauere Erforſchung der ungleichen Wirkſamkeit der verſchiedenen Theile des Spectrums (daß die violetten Strahlen am Stärkſten wirken, hatte Scheele 1777 angegeben). Einen kräftigen Anſtoß zu vervielfachter Beſchäftigung mit dieſem Gegenſtande gab die Verwirklichung des Verſuches, Lichtbilder zu fixiren; was J. N. Niépce in dieſer Richtung von 1814 etwa an anſtrebte und von 1822 an leiſtete, wurde nach der Verbindung Desſelben mit Daguerre (1826) durch den Letzteren vervollkommnet und zu der 1839 bekannt gewordenen Daguerreotypie ausgebildet, in welchem Jahre auch Talbot die Früchte ſeiner Bemühungen, auf Papier zu photographiren, veröffentlichte. Auf die zahlreichen hieran ſich anknüpfenden Arbeiten kann ich hier nicht

eingehen, aber auch die sonst noch und ohne Rücksicht auf solche Anwendung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes über diese angestellten Untersuchungen vollständiger vorzuführen, darf ich hier nicht unternehmen. Ich beschränke mich auf die Erinnerung an die Arbeiten E. Becquerel's (1843) und Draper's (von 1837 an), dessen Angaben über die Mittheilung gesteigerten Verbindungsvermögens an das Chlor durch das Sonnenlicht 1843 und in den nächstfolgenden Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker erregten, und an die, zuerst exacte Bestimmungen bringenden und die Grundlagen der neueren Vervollkommnungen unseres Wissens in diesem Theile der physikalischen Chemie abgebenden Leistungen Bunsen und Roscoe's, deren Veröffentlichung 1857 begonnen hat.

In einer anderen Richtung trat aber noch die Optik der Chemie nahe, indem die letztere durch die erstere mit einer neuen und wichtigen Eigenschaft gewisser organischer Substanzen bekannt gemacht wurde: im flüssigen Zustande derselben auf sie durchdringendes polarisirtes Licht zu wirken, die Polarisationsebene in bestimmter Weise zu drehen. Was in dieser Beziehung durch Biot gegen das Ende des Jahres 1815 entdeckt worden war (selbstständig machte an dem Anfange des nachkommenden Jahres auch Seebeck dahin einschlagende Beobachtungen), wurde durch ihn unablässig weiter erforscht; wiederum kann ich hier nur daran erinnern, daß Biot bereits 1833 dieses Verhalten solcher Substanzen auch zu der quantitativen Bestimmung derselben (zunächst des Zuckers) anzuwenden suchte, ohne daß ich die zahlreichen Untersuchungen, welche er seiner Abhandlung über die Verwerthung der Circularpolarisation für die organische Chemie (1835) noch folgen ließ, aufzählen dürfte. Auch auf die Nennung Anderer, welche unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand vermehrten, habe ich nicht einzugehen; nur Pasteur's Arbeiten muß ausdrücklich gedacht werden, die von 1848 an über die Beziehungen zwischen der Krystallform, der chemischen Zusammensetzung und dem Drehungsvermögen so viel Aufklärung und unerwartete Resultate brachten: so von Allgemeinerem

1852 den Nachweis, daß durch entgegengesetztes Drehungsvermögen verschiedene isomere Substanzen bei ihrer Vereinigung mit selbst optisch activen Körpern nicht mehr so bezüglich der Eigenschaften und selbst der Zusammensetzung übereinstimmende Verbindungen bilden, wie bei der Vereinigung mit optisch nicht activen. Da erst wurde der Begriff s. g. optisch-verschiedener Modificationen oder Isomerer, welcher aus dem vor Pasteur, z. B. für verschiedene Zuckerarten Erkannten noch nicht mit aller Bestimmtheit erschlossen werden konnte, ein in der Chemie festgestellter.

Während man innerhalb der hier zu betrachtenden Zeit die optische Activität in dem jetzt besprochenen Sinne als ein Hülfsmittel für die Erkennung gewisser Substanzen und selbst für die quantitative Bestimmung einzelner in Anwendung zu bringen lernte, benutzte man zu dem ersteren Zweck auch Flammenfärbungen und kamen Vorläufer für die erst später mit Sicherheit gewonnenene Erkenntniß, wie die Spectra von Flammen Anhaltspunkte dafür gewähren können, auf die Anwesenheit gewisser Körper in den Flammen zu schließen.

An Marggraf's frühe Benutzung der Flammenfärbung als eines Merkmals, welches Kali und Natron unterscheide, war S. 215 erinnert; vorher schon war die Färbung der Flamme durch einzelne Substanzen: Borsäure, Kochsalz z. B. beachtet, später wurde es die durch andere: Strontian, Lithium z. B., und zur Unterscheidung solcher Substanzen von ähnlichen und zur Erkennung der ersteren dienten diese Wahrnehmungen. J. Herschel, welcher sich 1822 mit der Untersuchung der Färbung der Flamme durch verschiedene Körper beschäftigt hatte, hob 1827 hervor, daß damit für die Entdeckung sehr kleiner Mengen der letzteren ein Mittel gegeben sei. — Daß die in dem Spectrum einer gefärbten Flamme wahrgenommenen Linien über in ihr enthaltene, in anderer Art schwierig nachzuweisende Körper Auskunft geben können, äußerte 1826 Talbot; und 1834 empfahl Derselbe zur Unterscheidung ähnlich gefärbter: der durch Lithion und durch Strontian gerötheten Flammen die Betrachtung derselben durch ein Prisma und die Beachtung der

da sich zeigenden Linien, wobei er dieser optischen Analyse die Fähigkeit zusprach, die kleinste Menge jedes dieser beiden Körper erkennen zu lassen. W. A. Miller veröffentlichte 1845 die Resultate seiner Untersuchungen über die Spectra gefärbter Flammen und die bei Einführung von Salzen verschiedener Metalle in die Weingeistflamme in dem Spectrum sich zeigenden Linien. Doch trat, was für das eine oder andere Metall charakteristisch ist, noch nicht rein hervor. Auch durch die vorher genannten Forscher, welche den Gedanken an die Verwerthung der Beobachtungen über die Färbung und die Spectra von Flammen für die chemische Analyse ausgesprochen hatten, war die Grundlage hierfür noch nicht gegeben worden. Herschel betrachtete die Erscheinung als abhängig von der Temperatur der Flamme, und seiner Ansicht, daß das Verdampfen von Substanzen in der Flamme Das hervorbringe, was diese Eigenthümliches zeige, stand die von Talbot gegenüber, daß solche Wirkung durch einen in der Flamme befindlichen Körper auch ohne Verflüchtigung desselben bedingt sein könne. Noch nicht festgestellt war, welche Substanzen die Ursache des Auftretens charakteristischer Linien in dem Spectrum einer Flamme sind, und ob eine solche Linie ausschließlich durch Eine Substanz hervorgebracht werde (als das Auftreten der hellen Linie im Gelb bedingend war z. B. durch Talbot noch manches Andere, als Natron, vermuthungsweise besprochen); noch nicht, ob das nämliche Metall in Form verschiedener Verbindungen in dieselbe Flamme, in ungleich heiße oder sonst verschiedene Flammen gebracht ungeachtet der Mannigfaltigkeit der da vor sich gehenden chemischen Processe immer an denselben Stellen des Spectrums auftretende Linien sich zeigen lasse. Was eigentlich das Spectrum einer Flamme als in dieser enthalten nachweise, blieb — abgesehen etwa von der vorhin erwähnten Unterscheidung der Strontian- und der Lithionflamme — unentschieden. Eines nur, was hierauf Bezug hat, wurde in der hier zu betrachtenden Zeit mit größerer Sicherheit dargethan: Swan, dessen Untersuchungen über die Spectra Kohlenstoff und Wasserstoff ent-

haltender Verbindungen ihm 1856 die Unveränderlichkeit der Lage da sich zeigender Linien ergaben, erkannte damals auch, eine wie kleine Menge Chlornatrium in der Flamme die helle Linie im Gelb des Spectrums zum Vorscheine kommen läßt, und wies darauf hin, daß das Auftreten dieser Linie wohl stets als die Anwesenheit von Natrium in der Flamme anzeigend zu betrachten sei.

Auch die Spectra electrischer Funken waren bereits in dieser Zeit Gegenstand der Forschung. Wheatstone zeigte 1835, daß die zwischen verschiedenen Metallen unter Verflüchtigung der letzteren überspringenden Funken ganz verschiedene Spectra geben, und er sprach aus, daß darauf hin eine rasche Erkennung der einzelnen Metalle möglich sei. Angström unterschied 1853 in dem Spectrum der Funken, die zwischen zwei Stücken eines Metalles in einem Gas überschlagen, die dem Metall und die dem Gas eigenthümlichen Linien. Plücker, dessen Untersuchungen über das Spectrum des in stark verdünnten Gasen hervorgebrachten electrischen Lichtes von 1858 an bekannt wurden, fand damals, daß verschiedene einfache Gase charakteristisch verschiedene Spectra, Gemenge solcher Gase Spectra geben, in welchen die den Bestandtheilen zukommenden noch erkennbar sind, und daß namentlich die hellen Linien im Spectrum auf die Natur des Gases, in dem die Lichterscheinung statt hat, zu schließen gestatten: welche einfache Gase hier vorhanden sind oder bei der Zerlegung zusammengesetzter frei werden.

An die erheblichsten Arbeiten, welche in der hier zu betrachtenden Zeit, bis 1858, neben der Beobachtung von Flammenfärbungen die von Spectren als ein Hülfsmittel zur Erkennung gewisser Substanzen abgebend in Aussicht stellten, habe ich erinnern wollen. Mehr Beachtung, als zu der Zeit ihrer Veröffentlichung, wurde ihnen zugewendet, als die Spectralanalyse auf festere Grundlage hin in die Chemie eingeführt war und die überraschendsten Resultate ergab. Aber außerhalb jener Zeit liegt, was Kirchhoff und Bunsen (von 1859 an) unter Feststellung des früher unberücksichtigt oder unentschieden Gelassenen,

unter Nachweisung, daß die in dem Spectrum einer Flamme oder des electrischen Funkens sichtbaren hellen Linien nur durch die Natur des Körperlichen in der Lichtquelle bedingt sind, in der Begründung und für die Anwendung der Spectralanalyse geleistet haben. Neben der Tragweite dieser neuen Art von optischer Analyse war S. 215 die durch sie ergebene Erweiterung der Kenntnisse über die unzerlegbaren Körper zu besprechen; auf andere Anwendungen der Spectralanalyse und in Verknüpfung mit ihr gelöste Fragen kann ich hier nicht eingehen.

Einzelne Flammenreactionen waren schon frühe bei den Versuchen benutzt worden, die Bestandtheile namentlich unorganischer Körper mittelst des Löthrohres zu erkennen. Wie die Anwendung dieses Werkzeuges in der analytischen Chemie sich ausbildete — von Gahn's (in das vorige Jahrhundert zurückgehenden) Bemühungen an vorzugsweise durch die von Berzelius aber auch mancher Anderer hindurch bis zu denen Plattner's (von 1832 an) und noch Neuerer —, ist hier nicht im Einzelnen zu besprechen. Und eben so wenig, welche Fortschritte sonst noch die analytische Chemie in der Auffindung neuer Verfahren, in der Verbesserung bereits länger bekannter machte, und wie sie nach der ihr namentlich durch Berzelius gewordenen Ausbildung mehr und mehr noch bereichert und in die Form gebracht worden ist, in welcher durch Zusammenfassung und Prüfung des von Anderen Geleisteten und durch Zufügung eigener Leistungen H. Rose sie in verdienstvollster Weise repräsentirte, Fresenius und Andere sie jetzt vertreten. — Nur für wenige Abtheilungen dieses Zweiges der Chemie ist es möglich, innerhalb der hier einzuhaltenden Grenzen an einiges besonders Wichtiges zu erinnern. Für die Gasanalyse z. B. daran, wie sie durch Bunsen von 1838 an bis zu der Zusammenstellung seiner gasometrischen Methoden 1857 vervollkommnet wurde, auch an das von Regnault 1849 beschriebene Verfahren oder daran, wie besonders für die Bestimmung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu der Volumanalyse

auch die Gewichtsanalyse kam (der von Brunner bereits 1830 benutzte Wasser-Aspirator wurde von 1836 an mehr beachtet). Oder für die volumetrische Analyse auf nassem Wege, daß Gay-Lussac zuerst ihr Genauigkeit gab, welcher seine Anleitung zur Chlorimetrie 1824, die zur Alkalimetrie und was damit zusammenhängt 1828, die zur Bestimmung des Silbers 1832 zusammenstellte, daß unter den rasch sich mehrenden Versuchen, ein solches Verfahren auch in anderen Fällen ausführbar zu machen, die von Margueritte 1846 behufs der Bestimmung des Eisens angegebene Anwendung des übermangansauren Kali's von besonderer Bedeutung wurde, und daß Bunsen 1853 zeigte, für wie viele und verschiedene Körper die genaue quantitative Ermittelung derselben in der Herbeiführung der nämlichen scharf zu erkennenden Endreaction bei geeigneter Benutzung der nämlichen zwei Normallösungen Anhaltspunkte findet; aber specieller darf ich nicht verfolgen, was außerdem noch durch eine Reihe von Forschern und unter diesen namentlich durch Mohr für die weitere Entwickelung der Titriranalyse geleistet worden ist: in welchem Umfang und für wie viele einzelne Substanzen ältere Methoden auf ihre Brauchbarkeit schärfer untersucht und verbessert, neue ausfindig gemacht worden sind, oder welche Ausdehnung dieser Art der Analyse auch für organische Substanzen, von der frühe bereits vorgenommenen acidimetrischen Prüfung wässeriger organischer Säuren bis zu Liebig's (1853) Bestimmung des Harnstoffs im Harn und weiterhin, gegeben worden ist. Auch darüber kann hier nicht berichtet werden, wie die zuerst in der Beschäftigung mit unorganischen Substanzen zu größerer Sicherheit gelangte analytische Chemie auch Verfahren zur Erkennung und Scheidung organischer Verbindungen zu gewinnen wußte, und selbst solcher, die sich in ihren Eigenschaften nahe kommen, und wie die erfolgreiche Lösung hierauf bezüglicher Aufgaben (so z. B. in Stas' 1851 bekannt gewordener Anleitung zur Auffindung organischer Basen in Vergiftungsfällen) es ersehen ließ, welche Fortschritte in der Kenntniß des Verhaltens derartiger Verbindungen gemacht waren und noch

hinzugefügt wurden. Was die Elementaranalyse organischer Verbindungen betrifft, so hatte ich S. 522—544 über die ersten Versuche, sie auszuführen, und über die Ausbildung derselben für die Zeit eingehender zu berichten, in welcher die zunächst erlangten Resultate von besonderer Wichtigkeit für die Gestaltung der Ansichten über jene Verbindungen im Allgemeinen waren; aber auch dabei darf ich nicht verweilen, wie in späterer Zeit die Bestimmung einzelner Elemente nach schon früher benutzten Principien vervollkommnet, wie für die Bestimmung eines oder des anderen Elementes (des Stickstoffs z. B. nach dem von Varrentrapp und Will 1841 beschriebenen Verfahren) ein neues Princip in Anwendung gebracht wurde.

Mit solchen Hülfsmitteln der Analyse ausgerüstet, wie sie bei der Untersuchung der Zusammensetzung gewisser Verbindungen erprobt und zu umfassenderen Methoden ausgebildet wurden, in der Erkenntniß allgemeinerer Sätze und Gesetze Anhaltspunkte für die Entscheidung einzelner Fragen gewinnend und von Dem Gebrauch machend, was die, vorhin wenigstens nach einigen Richtungen hin besprochenen Beziehungen der Physik zu der Chemie der letzteren an Unterstützung bieten konnten, — so war die Chemie unablässig mit der Bearbeitung ihrer Aufgabe beschäftigt: als die Ursache der Verschiedenheit der Körper Ungleichheit der Zusammensetzung der letzteren nachzuweisen, das Verhalten der einzelnen Körper, die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen, die Beziehungen der einzelnen Substanzen zu anderen festzustellen, aus welchen die ersteren entstehen oder in die sie übergehen können.

Das, was die Chemie in dieser Hinsicht erforschte, machte sie auch nutzbar für andere Zweige des Wissens. Aber hier, wo ich bezüglich des Vorschreitens der Kenntnisse über die mannichfaltigen der reinen Chemie zugehörigen Gegenstände nur so dürftig und unvollständig berichten kann, darf ich noch weniger versuchen, über diese Anwendungen der Chemie in anderen Disciplinen einen alles Wichtigere umfassenden Ueberblick zu ge-

den. Bei der Vielfältigkeit der Leiſtungen, welche bei den auf anderen Gebieten als dem der reinen Chemie angeſtellten chemiſchen Unterſuchungen bald doch auch für dieſe ganz erheblichſte Reſultate, bald vorzugsweiſe für die anderen Disciplinen wichtige Ergebniſſe brachten, kann ich nicht einmal die in der erſteren Beziehung bedeutendſten Arbeiten zuſammenſtellen. Es gelingt mir nicht, auch nur dieſe Arbeiten, ſo weit ſie die Anwendung der Chemie in den Künſten und Gewerben zur Aufgabe oder Veranlaſſung hatten, in einer dem Rahmen dieſes Buches angemeſſenen Kürze zur Ueberſicht zu bringen, und nur auf Weniges, was nach anderen Richtungen hin geleiſtet wurde, kann ich hier hinweiſen. Wie viele verdienſtvollſte Forſcher bleiben ungenannt, wenn unter Denen, welche die chemiſche Kenntniß von Producten der unorganiſchen Natur: der Mineralien ſeit den Zeiten Klaproth's und Vauquelin's vorzugsweiſe gefördert haben, nach Berzelius noch an H. und G. Roſe, Kobell, Rammelsberg erinnert wird, oder unter Denen, welche von dem Geſichtspunkte der Chemie aus der Geologie nützlichſte Betrachtungen anzuſtellen lehrten, an G. Biſchof und Bunſen. Und was die Producte der organiſchen Natur angeht: Wie wäre hier eine Aufzählung Derer zu geben, welche ſich beſonders an der Unterſuchung von Subſtanzen, die in Pflanzen hervorgebracht werden, betheiligt haben oder auch nur Derer, die, ſo wie Rochleder in ſeinen beharrlich fortgeſetzten Unterſuchungen, für botaniſch ſich nahe ſtehende Pflanzen Das, was ſie als gemeinſame oder entſprechende Beſtandtheile enthalten, zu erforſchen ſuchten? Wie eine Aufzählung Derer, welche die Phyſiologie der Pflanzen, ſofern es ſich um chemiſche Vorgänge in den letzteren handelt, der jetzt erreichten Stufe der Erkenntniß zugeführt haben? oder Derer, welche der Agriculturchemie durch ihre Betrachtungen und experimentalen Arbeiten, dahin gehörige Fragen in allgemeinſter Weiſe erfaſſend und in den ſpeciellſten Fällen unterſuchend, feſtere Grundlagen zu geben in der neueren Zeit, ſo weit über dieſe hier zu berichten wäre, noch außer Liebig und Bouſſingault bemüht waren? Schon die Fülle

bedeutender Leistungen und die Zahl Derer, welchen wir sie verdanken, verbietet, hier in Angaben darüber einzutreten, welche Fortschritte in der Kenntniß von Substanzen, die sich in thierischen Organismen bilden, und von Vorgängen, die während des Lebens der letzteren statt haben, gemacht und durch welche Forscher sie gesichert wurden. Unmöglich ist mir hier die Besprechung, wie die Unterscheidung und die Untersuchung der einzelnen näheren Bestandtheile solcher Organismen vorschritt bis zu Mulder's Bearbeitung dieses Gegenstandes und seinem (von 1837 an gemachten) Versuch, mehrere dieser Körper als einfachere Verbindungen Einer complicirt zusammengesetzten Atomgruppe mit Anderem zu betrachten, und darüber hinaus, und wie in rasch auf einander folgenden Zeiträumen auch auf diesem Gebiete jeder dem vorausgegangenen gegenüber neues und erweitertes Wissen aufzuweisen hatte, jeder für das in ihm Erreichte durch den nachfolgenden neben neuer Erweiterung des Wissens Berichtigung desselben erfuhr. Unmöglich ist es mir, in Einzelnheiten eingehend über die Ausbildung der Kenntniß zu berichten, welche chemisch zu unterscheidende Körper in die Zusammensetzung eines gewissen Theiles des thierischen Organismus eingehen, und diese Ausbildung zu verfolgen von der Zeit, in welcher die Zoochemie reich an Annahmen bestimmt bezeichneter aber sonst (im Vergleiche zu anderen Verbindungen) wenig Bestimmtes bietender Bestandtheile war, bis zu derjenigen, wo eine so durchgeführte Untersuchung wie die über die Bestandtheile der Fleischflüssigkeit durch Liebig (1847) möglich war; unmöglich, für einen einzelnen derartigen Theil: etwa die Galle anzugeben, wie viele Arbeiten den bezüglich der hauptsächlichen Bestandtheile dieses Secretes den Kern enthüllenden und Verworrenes entwirrenden (1847 begonnenen) Untersuchungen Strecker's vorausgingen. Ersehen zu lassen, was der Physiologie des Thierkörpers an Aufklärung chemischer Vorgänge in diesem durch Forschungen zukam, welche vor und nach der mächtigen durch Liebig gegebenen Anregung angestellt wurden, darf ich gleichfalls nicht unternehmen, und eben so wenig, welche

Vortheile die Heilkunde aus den Fortſchritten der Chemie zog. Das läßt ſich kurz ſagen, daß jetzt die Chemie, als ein an ſich von der Heilkunde geſonderter Theil des Wiſſens, mehr für dieſe leiſtete, als es der Fall war zu der Zeit, wo die Chemie weſentlich in ihrer Anwendung auf die Heilkunde und als Grundlage der letzteren aufgefaßt und betrieben wurde (vgl. S. 25 ff. und 39); aber zu weit würde es führen, auch nur durch Erinnerung an wenige Beiſpiele anzudeuten, wie die neuere Chemie der Medicin dieſe Vortheile gewährte: durch ihren Antheil an der Erkenntniß, welche chemiſche Vorgänge und wie dieſe Vorgänge in dem Organismus bei normalem Zuſtande deſſelben ſtatt haben, und wie ſie bei gewiſſen Krankheiten abgeändert ſind, durch die Darbietung von Hülfsmitteln für die Diagnoſe der Störung normaler Functionen, durch die Erbringung des beſtimmteren Nachweiſes, was eigentlich in den von der Natur gebotenen Heilmitteln (Mineralquellen z. B.) Heilwirkendes ſei, durch Abſcheidung des in beſtimmter Richtung Heilkräftigen von den Subſtanzen, mit welchen zuſammen es die Natur entſtehen läßt, und die Ermöglichung, jenes für ſich und unter zuverläſſigerer Berechnung des Reſultates ſeinen Einfluß auf den Organismus äußern zu laſſen, und endlich durch die künſtliche Hervorbringung einer großen Anzahl kräftigſt wirkender Heilmittel.

Unbefriedigt laſſen ſolche Hinweiſungen, was Alles für eine vollſtändigere Berichterſtattung über die ſtets größere Wichtigkeit gewinnenden Beziehungen der Chemie zu anderen Disciplinen und die Anwendungen der erſteren in den letzteren darzulegen wäre und hier nicht dargelegt werden kann; unbefriedigt läßt eine ſolche Reihenfolge von Capitel-Ueberſchriften, zu welchen jegliche Ausführung des zugehörigen Inhaltes fehlt. An Einiges wenigſtens von Dem habe ich hier zu erinnern, was eine genügende Beſprechung der wichtigeren Arbeiten innerhalb der zwei großen Abtheilungen der reinen Chemie: der unorganiſchen und derorganiſchen Chemie zu bringen hätte.

Die Fortschritte in der Erkenntniß der unzerlegbaren Substanzen habe ich S. 207 ff. zusammengestellt, und der S. 300 ff. versuchten Uebersicht über die hauptsächlichsten Erweiterungen des chemischen Wissens seit Lavoisier bis 1810 habe ich S. 441 ff. die Aufzählung einiger bedeutenderen Entdeckungen und Untersuchungen auf dem Gebiete der unorganischen Chemie in der Zeit von 1810 bis 1840 folgen lassen. Hieran schließt sich an, was von wichtigeren Arbeiten, welche der unorganischen Chemie zugerechnete Gegenstände behandelten, ich hier hervorheben darf.

Die den Sauerstoff betreffende Kenntniß wurde wesentlich bereichert durch die Bekanntschaft mit der als Ozon bezeichneten Modification dieses Elementes; Schönbein lenkte 1840 die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Körper, welchem er damals die demselben seitdem gelassene Benennung gab und dessen Erforschung nach allen Richtungen hin er sich von jener Zeit an zur Aufgabe stellte und beharrlich fortsetzte; unter den zahlreichen Arbeiten, welche zur Aufklärung der chemischen Natur dieser Substanz, ihrer Bildung und ihres Vorkommens, ihrer Wirkungsweise unternommen worden sind, mag hier nur gedacht werden der durch Marignac und durch de la Rive 1845 (hier wurde nachgewiesen, daß das materielle Substrat in dem Ozon mit dem in dem gewöhnlichen Sauerstoff enthaltenen identisch ist), von Fremy und E. Becquerel 1852, von Houzeau seit 1855, von Andrews 1855, von Diesem und Tait seit 1857 veröffentlichten, welche die weiter gehenden Untersuchungen Einzelner der genannten Forscher und die bald sich anschließenden von Babo, Soret u. A. einleiteten und vorbereiteten. Welcher Zuwachs der Einsicht in den Verbrennungsproceß, die chemischen Vorgänge in Flammen, die bei der Verbrennung verschiedener Körper hervorgebrachten Wärmeeffecte in der hier zu betrachtenden Zeit wurde, muß unbesprochen bleiben.

Gegen das Ende dieser Zeit, 1856 und 1857, lehrten die von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville erhaltenen

Reſultate das bis dahin nur im amorphen Zuſtand erhaltene Bor auch kryſtalliſirt kommen. — Doch ſchon vorher war in auffallendſter Weiſe für den Phosphor nachgewieſen worden, welche Verſchiedenheiten — über die gewöhnlich die Annahme dimorpher Zuſtände oder des kryſtalliniſchen und des amorphen begleitenden hinaus — in den phyſikaliſchen Eigenſchaften ſowohl als in dem chemiſchen Verhalten das nämliche Element in derſelben: der ſtarren Aggregatform zeigen kann; der rothe Phosphor — deſſen Bildung ſchon früher beobachtet aber als die eines Phosphoroxyds gedeutet worden war — wurde von Berzelius bereits 1843 als eine von der gewöhnlichen verſchiedene Modification des Phosphors betrachtet, und die Richtigkeit dieſer Anſicht wurde 1848 durch Schrötter außer Zweifel geſetzt, welcher damals (ſpäterer Arbeiten Desſelben über dieſen Gegenſtand nicht zu erwähnen) die Darſtellung des ſ. g. amorphen Phosphors in größeren Mengen und Genaueres über die Eigenſchaften dieſes Körpers bekannt werden ließ. Wie dieſer Nachweis dazu beitrug, der vorher bereits in Angriff genommenen Unterſuchung der verſchiedenen Modificationen, in welchen das nämliche Element exiſtiren kann, weiteren Anſtoß zu geben, kann ich hier für andere unzerlegbare Körper nicht verfolgen. Auch nur weniger Unterſuchungen, welche dem über Phosphorverbindungen vorher Bekannten erhebliches Neues zukommen ließen, kann ich hier gedenken: Wurtz' 1842 begonnener Arbeiten über die unterphosphorige und die phosphorige Säure, der genaueren Unterſcheidung der bereits von Graham wahrgenommenen verſchiedenen Modificationen metaphosphorſaurer Salze durch Maddrell 1846, durch Fleitmann und Henneberg 1848 und durch den Erſteren der Letztgenannten 1849, P. Thénard's 1844 und 1845 bekannt gewordener Unterſuchungen über die Verbindungen des Phosphors mit Waſſerſtoff. — Ebenſo können von den vielen Arbeiten, welche über die verſchiedenen Zuſtände des Schwefels und über die Verbindungen desſelben ausgeführt wurden, nur wenige, die letzteren und namentlich die zunehmende Anzahl ſauerſtoffhaltiger Säuren des

Schwefels betreffende hier Erwähnung finden; zu der unterschwefligen Säure und der Unterschwefelsäure, welche in der früher besprochenen Zeit (vgl. S. 442) den längst bekannten: der schwefligen Säure und der Schwefelsäure zugekommen waren, lehrten Langlois 1841 die dann als Trithionsäure benannte Säure, Fordos und Gélis 1842 die Tetrathionsäure, Wackenroder 1846 die Pentathionsäure kennen.

Was die weitere Erforschung salzbildender Elemente anbelangt, mag zunächst an Millon's 1842 und 1843 bekannt gewordene Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Chlors, dabei über die Isolirung der chlorigen Säure erinnert werden. Aus den vielen Arbeiten, welche das Jod betrafen, und namentlich den von 1850 an so zahlreichen Angaben über das Vorkommen dieses Elementes, auch aus den auf das Brom und die Verbindungen desselben bezüglichen hebe ich an dieser Stelle keine einzelne hervor; unter den auf Erweiterung der Kenntnisse über das Fluor hinzielenden Fremy's 1854 und in den folgenden Jahren veröffentlichte Untersuchungen, und daß 1858 Marignac's Forschungen über Fluor-Doppelsalze begannen, welche zunächst durch den Nachweis des Isomorphismus derartiger Verbindungen des Siliciums mit den entsprechenden des Zinns zu der Annahme des richtigeren Aequivalentgewichtes für das erstere Element entscheidend beitrugen und später noch so viele andere wichtige Resultate ergaben.

Was Oxydationsstufen des Stickstoffes betrifft, sei der Darstellung der wasserfreien Salpetersäure durch H. Sainte-Claire Deville 1849 gedacht; was unorganische Abkömmlinge des Ammoniaks, der von H. Rose 1834 und in der nächstfolgenden Zeit ausgeführten Untersuchungen über Verbindungen dieses Körpers mit wasserfreien Sauerstoffsäuren. Damals wurden diese Substanzen als wasserfreie Ammoniaksalze, im Gegensatze zu den Salzen des unter Zutreten von Wasser zu dem Ammoniak entstehenden Ammoniumoxydes (vgl. S. 460 f.), aufgefaßt, erst von 1847 an, wo Berzelius das s. g. wasserfreie schwefelsaure Ammoniak als aus Ammoniumoxyd und einer

als Aminschwefelsäure benannten Säure zusammengesetzt betrachtete, in einem den jetzigen Vorstellungen näher kommenden Sinne. Ich kann hier für die unorganische Chemie die Erkenntniß der als Amidverbindungen bezeichneten Substanzen nicht specieller verfolgen, zu welchen Berzelius bereits 1832 die bei Einwirkung von Alkalimetallen auf Ammoniakgas entstehenden s. g. olivenfarbenen Substanzen gezählt hatte, und in spärlicher Auswahl aus reicherem Material sei hier nur erinnert an Regnault's (1838) Versuche zur Darstellung solcher Verbindungen durch die Einwirkung von, jetzt als Chloride von Säureradicalen betrachteten Substanzen auf Ammoniakgas (für Amide organischer Säuren war eine solche Darstellungsweise vorgezeichnet in der 1832 durch Wöhler und Liebig bekannt gewordenen Bildung des Benzamids bei Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Ammoniakgas), an Gerhardt's (1846) Mittheilungen über die Phosphamide: an wenige Arbeiten, welche dazu, eine ganze Reihe weiter gehender einzuleiten, beitrugen. — Von anderen, Verbindungen des Stickstoffs betreffenden Untersuchungen finden hier noch die von Schrötter 1840 ausgeführten, 1841 bekannt gewordenen über die bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Metallverbindungen entstehenden Stickstoffmetalle (darauf, daß solche sich auch direct aus atmosphärischem Stickstoff und Metallen im Augenblicke der Reduction der letzteren aus ihren Oxyden durch Glühen derselben mit Kohle bilden können, machte Wöhler seit 1849 aufmerksam) und die von Fremy 1844 (in den folgenden Jahren ausführlicher) veröffentlichten über neue aus Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Säuren Erwähnung.

Bezüglich der verschiedenen Zustände des Siliciums, welches durch Berzelius 1824 als amorpher Körper abgeschieden worden war, brachten die von H. Sainte-Claire Deville 1854 und 1855 und namentlich die von Diesem in Gemeinschaft mit Wöhler 1856 ausgeführten Arbeiten erweitertes Wissen. as über neue Siliciumverbindungen durch H. Buff und

Wöhler 1857 entdeckt und durch den Letzteren 1858 weiter bearbeitet wurde, gab den Ausgangspunkt ab für die außerhalb der hier zu betrachtenden Zeit erlangte Erkenntniß, daß das Silicium Verbindungen zu bilden fähig ist, welche den den organischen zugerechneten des Kohlenstoffs analog sind. Von anderen sich mit Verbindungen des ersteren Elementes beschäftigenden Forschungen ist im Vorhergehenden (S. 653) mindestens Einer, die Fluor-Doppelsalze betreffenden erwähnt worden. — Wöhler fand 1849, daß das bis dahin als metallisches Titan betrachtete Hohofenproduct eine Verbindung dieses Elementes sei, und erstreckte seine Untersuchung auch auf andere neue Titanverbindungen. — Bei der Untersuchung von Mineralien, welche als mit dem Tantalit im Wesentlichen identisch angesehen worden waren, unterschied H. Rose 1844 von dem Tantal das Niobium und von dem letzteren 1846 das Pelopium: während der in der nachfolgenden Zeit (in welcher auch, von 1846 an, R. Hermann sich mit der Untersuchung von Gliedern der jene Mineralien umfassenden Gruppe beschäftigte) durch Rose beharrlichst fortgesetzten Bearbeitung des auf diese Körper Bezüglichen ergab sich ihm 1853, daß in den bisher als Niobium und Pelopium enthaltend unterschiedenen Verbindungen ein und dasselbe Metall enthalten ist; die richtige Erkenntniß der Beziehungen, in welchen diese beiderlei Verbindungen stehen, war indessen nicht mehr ihm vergönnt und sie wurde erst außerhalb der Zeit, auf welche diese Uebersicht zu beschränken ist (1865 durch Blomstrand und namentlich durch Marignac) erlangt.

Das Magnesium lehrte Bunsen 1852 durch electrolytische Ausscheidung aus dem Chlorid in größeren Mengen darstellen, und die Eigenschaften dieses Metalles wurden genauer bestimmt. An Mosander's Entdeckung der das Cer begleitenden Metalle: des Lanthans und des Didyms wurde bereits S. 212 f. erinnert, und diese Elemente und die Verbindungen derselben gaben bald den Gegenstand mehrfacher Bearbeitung ab, u. A. von 1848 an durch Marignac, von 1858 an durch Bunsen; an jenem Orte wurde auch an die Unterscheidung des Erbiums

von dem Yttrium durch Mosander erinnert, aber auch die dieſe Metalle und ihre Verbindungen betreffenden weiteren Unterſuchungen mit dem Nachweiſe, daß das zuerſt als ein mit den eben genannten vorkommendes beſonderes Element betrachtete Terbium dieſes nicht ſei, können hier, ſchon als in eine ſpätere Zeit fallend (die von Bahr und Bunſen wurden z. B. erſt 1866 veröffentlicht), nicht genannt werden. 1841 fand Peligot, daß der bis dahin für metalliſches Uran gehaltene Körper Uranoxydul iſt, und zeigte er, wie ſich das Uran im freien Zuſtande darſtellen läßt; noch in die nächſtfolgenden Jahre erſtreckte ſich die Veröffentlichung ſeiner, die Kenntniſſe über das Uran und die Verbindungen desſelben berichtigenden und erweiternden Unterſuchungen. Das Aluminium, welches Wöhler 1827 pulverförmig, 1845 in Form von kleinen Metallkugeln erhalten hatte, ſtellte H. Sainte-Claire Deville von 1854 an, gleichfalls aus dem Chloraluminium mittelſt eines Alkalimetalles, in größeren Mengen dar, und ſein Verfahren ließ dieſes Metall (für deſſen Gewinnung ſeit 1854 noch andere Reductionsmethoden als benutzbare angegeben wurden) zu einem in der Technik Anwendung findenden werden. Verbindungen des Chroms gaben Material ab für die Beſchäftigung mit der Frage, wie bei Körpern, die als aus den nämlichen Beſtandtheilen nach denſelben Verhältniſſen zuſammengeſetzt zu betrachten waren, die Eigenſchaften verſchieden ſein können, da zu der ſchon früher erlangten Bekanntſchaft mit löslichem und unlöslichem Chromchlorid auch die mit ungleich gefärbten Chromoxydſalzen der nämlichen Säure kamen (ſie wurden u. a. durch Schrötter 1841, durch Fremy 1858 unterſucht), aber in Specialitäten eingehend kann ich nicht darüber hier berichten; auf die Exiſtenz einer Ueberchromſäure machte Barreswil zuerſt 1843 aufmerkſam. Die ſo eben berührte Frage kam auch bei weiter gehenden Arbeiten über die Verbindungen in Betracht, welche die verſchiedenen Modificationen des Zinnoxydes bilden können (davon, wie für dieſes Oxyd gleiche Zuſammenſetzung bei ungleichen Eigenſchaften erkannt wurde, war bereits S. 449 und 556

die Rede); an Fremy's 1844 und 1848 veröffentlichte Untersuchungen über die Zinnsäure und die Metazinnsäure ist hier zu erinnern, und Desselben in dem letzteren Jahre bekannt gewordener Arbeit über die verschiedenen Modificationen der Antimonsäure mag auch an dieser Stelle gedacht werden. Schon vorher, 1840, hatte Fremy die Existenz der Eisensäure kennen gelehrt. Die Wasserstoffverbindung des Kupfers entdeckte Wurtz 1844.

Ich werde hier nicht die lange Reihe früherer Beobachtungen und Angaben aufzählen, welche die jetzt als ammoniakalische Kobaltverbindungen benannten Substanzen betreffen; erst von 1851 an gewannen die letzteren größere Wichtigkeit für die Chemiker, durch die von diesem Jahr an durch Genth (1857 gemeinsam mit Gibbs), durch Claudet, durch Fremy und Andere veröffentlichten Untersuchungen und um der Frage willen, wie die Constitution dieser Verbindungen zu deuten sei. Dieselbe Frage lag vor bezüglich anderer salzartiger Verbindungen, die durch das Zutreten von Ammoniak zu einem Metallsalz oder weitere Umwandlung der so sich bildenden Producte entstehen und sich so verhalten wie einfachere Salze, in welchen an der Stelle eines Metalles ein aus Metall, den Elementen des Ammoniaks und selbst noch Anderem zusammengesetzter Körper steht. Derartige Verbindungen waren damals namentlich als von dem Platin sich ableitend bekannt. (Ueber die Entdeckung der verschiedenen, das Platin begleitenden Metalle wurde S. 213 berichtet, und ich kann hier nicht noch einmal darauf zurückkommen, noch Osann's 1826 bis 1829 über Platinerze und darin enthaltene Metalle gemachte Mittheilungen und C. Claus' 1844 bis 1863 veröffentlichte Forschungen über diese Metalle und deren Verbindungen besprechen, noch die zahlreichen anderen hierauf bezüglichen Arbeiten namhaft machen.) Für die Erkenntniß jener Platinverbindungen gab, was Magnus 1828 über die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür fand, den Ausgangspunkt ab; daran schlossen sich die 1838 durch Gros, 1840 und ausführlich 1844 durch Reiset, 1844 und

in den folgenden Jahren durch Peyrone, 1847 durch Raewsky, 1850 durch Gerhardt veröffentlichten Untersuchungen an. Die meisten unter den Namen dieser Forscher lassen der Reihen nach ihnen bezeichneter Salze gedenken, und die einfache Zusammenstellung der Namen genügt, an die Mannichfaltigkeit der bei diesen Untersuchungen entdeckten Verbindungen zu erinnern. — Die Deutung der Constitution solcher Verbindungen wurde in sehr verschiedener Weise versucht. Berzelius betrachtete 1841 (vgl. S. 620 f.) solche Körper als Salze des Ammoniaks bez.-w. des Ammoniums, mit welchem in ihnen Metall und Anderes, auch die Elemente von Ammoniak selbst, unabscheidbar als Paarling vereinigt sei. Schon vorher hatte indessen Graham die Ansicht dargelegt, die aus 1 Aeq. Kupferchlorid und 1 Aeq. Ammoniak entstehende Verbindung sei als das Chlorid des Cuprammoniums aufzufassen: eines Ammoniums, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Kupfer vertreten sei; und in anderen ammoniakalischen Kupferverbindungen nahm er gleichfalls dieses Cuprammonium, in ammoniakalischen Verbindungen des Quecksilbers ein in entsprechender Weise Quecksilber an der Stelle von Wasserstoff enthaltendes Ammonium als Bestandtheil an. Diese Ansicht wurde zunächst wenig beachtet, auch für die den Charakter von Salzen mit complicirt zusammengesetztem basischem Bestandtheil so bestimmt zeigenden Platinverbindungen nicht in Anwendung gebracht, bezüglich deren Constitution übrigens noch andere Vorstellungen geäußert wurden, auf die, als weniger allgemein angenommen und später in den Vordergrund Getretenes nicht vorbereitend, ich hier nicht weiter eingehen kann. Eine solche Ansicht erwuchs aber später wieder dem Nachweis, daß in dem Ammoniak und in dem Ammonium Wasserstoff durch Anderes unter Fortdauer des Verbindungsvermögens der ersteren Körper vertreten sein kann. Darüber, wie dieser Nachweis durch die Untersuchungen von Wurtz und von Hofmann 1849 und in den nächstfolgenden Jahren erbracht wurde, habe ich später zu berichten. Gerhardt betrachtete 1850 die s. g. Platinbasen als aus 1 oder 2 Aeq. Ammoniak durch das Ein-

treten von Platin (mit verschiedenem Aequivalentgewicht in verschiedenen Reihen von Salzen) an die Stelle von Wasserstoff hervorgehend. Hofmann legte 1851 in umfassenderer Weise dar, wie der basische Bestandtheil der hier in Rede stehenden Platinverbindungen als metallhaltiges Ammonium aufgefaßt werden könne, wie die Annahme eines solchen Ammoniums noch in anderen s. g. ammoniakalischen Metallverbindungen diese in einfacher Weise erfassen lasse und die Auffassung auch solcher hierher gehöriger Körper, welche 2 oder noch mehr Aeq. Stickstoff enthalten, unter diesem Gesichtspunkte bei der Voraussetzung möglich sei, daß das Ammonium selbst Wasserstoff in dem Ammonium vertreten könne. Ich brauche nicht noch besonders zu erörtern, von welcher Tragweite diese Vorstellungsweise für die Formulirung der Salze der Platinbasen nicht nur und der von 1852 an untersuchten entsprechenden Verbindungen, welche dem Platin nahe stehende Metalle bilden können, sondern auch für die der s. g. ammoniakalischen Kobaltbasen und ihrer Salze und für die der ammoniakalischen Metallverbindungen überhaupt geworden ist; in etwas verschiedener Art, was einzelne Reihen hierher gehöriger Körper angeht, aber unter Festhalten an demselben Grundgedanken wurde diese Vorstellungsweise in der hier zu betrachtenden Zeit von Mehreren — so namentlich von Weltzien 1856 — durchgeführt und gegen widersprechende Ansichten — so z. B. die von C. Claus 1854 und 1856 vorgebrachte, Berzelius' (vgl. S. 658) Paarlings-Theorie gewissermaßen umdrehende, nach welcher in s. g. ammoniakalischen Metallbasen passives Ammoniak mit als Base wirksamem Metalloxyd vereinigt wäre — vertreten.

Wenn ich in dem Vorstehenden viele Arbeiten über wichtige Gegenstände aus dem Bereiche der unorganischen Chemie, viele und selbst bedeutende hierher gehörige Untersuchungen nicht ausdrücklich in Erinnerung gebracht habe, so wird solche Mangelhaftigkeit in noch höherem Grade für das Nachstehende zu rügen sein, wo ich Einiges, was auf das Vorschreiten in der Erkenntniß

organiſcher Verbindungen Bezug hat, überſichtlich zuſammenzuſtellen verſuche.

Welche Verbindungen als organiſche zu bezeichnen ſeien, was bezüglich der Zuſammenſetzung oder der Bildungsweiſe dieſe Verbindungen von anderen, von den unorganiſchen unterſcheide: mehrfach hatte ich ſchon in dem Abſchnitt über die Entwickelung der organiſchen Chemie bis gegen 1840 — ſo namentlich S. 519 ff., 533 ff., 544 ff. — früherer Anſichten hierüber zu gedenken, und auch bereits (vgl. S. 527) Deſſen, was die vorher aufgerichtete und lange beibehaltene Scheidewand zwiſchen ſolchen organiſchen Subſtanzen, die dem Pflanzenreiche, und ſolchen, die dem Thierreich angehörig ſeien, fallen ließ. Auf das da Dargelegte iſt hier nicht noch einmal zurückzukommen, aber an Einzelnes aus Dem, deſſen ausführlichere Beſprechung vorausgegangen iſt, habe ich einiges Dieſem zur Vervollſtändigung Dienende anzuknüpfen.

In einer eigenthümlichen, im Allgemeinen nur durch die Lebenskraft und nicht durch chemiſche Kunſt hervorzubringenden Weiſe der Vereinigung elementarer Atome zu organiſchen Verbindungen glaubten Viele, Berzelius voran, das für die letzteren Charakteriſtiſche zunächſt nach der Einführung der atomiſtiſchen Theorie in unſere Wiſſenſchaft ſehen zu ſollen. Dann trat unter den verſchiedenen auf die Conſtitution dieſer Verbindungen bezüglichen Vorſtellungen namentlich die in den Vordergrund, daß in den organiſchen Subſtanzen Atomgruppen, ſ. g. zuſammengeſetzte Radicale, in ähnlicher Weiſe enthalten ſeien, wie elementare Atome, unzerlegbare Radicale, in den unorganiſchen. Als in die Zuſammenſetzung der organiſchen Subſtanzen eingehend war frühe der Kohlenſtoff erkannt; ich habe S. 520 noch einmal daran zu erinnern gehabt, daß ſchon Stahl's Betrachtung eines Gehaltes an Phlogiſton als etwas für ſolche Subſtanzen Nothwendigen auf einen Kohlenſtoffgehalt gedeutet werden könne, und S. 521 war anzugeben, in welcher Weiſe Lavoiſier von dem Kohlenſtoff als einem in derartigen Subſtanzen enthaltenen Elemente ſprach. Da wurde auch der

Wasserstoff als ein in die Zusammensetzung der vegetabilischen und der animalischen Substanzen eingehendes Element genannt, und die Ansicht, daß auch er für die Bildung solcher Substanzen nothwendig sei, erhielt sich lange; noch 1837 gab ihr Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie Ausdruck: Kohlenstoff und Wasserstoff seien Bestandtheile aller organischer Körper. Wenn in späterer Zeit das Vorhandensein des Kohlenstoffs in allen organischen Körpern nicht immer besonders hervorgehoben wurde, so war es doch wie Selbstverständliches oder allgemein Bekanntes vorausgesetzt; so z. B. wo Liebig (vgl. S. 576) die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale hinstellte, ohne hinzuzufügen: der kohlenstoffhaltigen, war doch aus dem unmittelbar Folgenden zu entnehmen, daß die hier in Betracht kommenden Körper kohlenstoffhaltige seien. Aber keineswegs wurden alle Verbindungen des Kohlenstoffs den organischen zugerechnet; diejenigen, in welchen neben Kohlenstoff nur noch Ein anderes Element enthalten ist, und diejenigen, deren Verhalten die Annahme binärer Zusammensetzung als eine unabweisbare erscheinen ließ, wurden der unorganischen Chemie zu einer Zeit zugetheilt, in welcher man (vgl. S. 533 und S. 545) für die Producte der organischen Natur Zusammensetzung aus mindestens drei Elementen und solche Zusammenfügung dieser, daß sie nicht zu zwei näheren Bestandtheilen geordnet seien, annahm. Da wurden also z. B. (für einzelne solche Körper war Dessen schon wiederholt zu gedenken) die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, die länger bekannten einfacheren Kohlenwasserstoffe, das Cyan und die Verbindungen desselben u. a. als unorganische Körper betrachtet. Später ließ man einzelne Kohlenstoffverbindungen, auch wenn nur noch Ein anderes Element als mit dem Kohlenstoff in ihnen vereinigt nachgewiesen wurde, (z. B. gewisse ätherische Oele; vgl. S. 545 f.) doch da, wo man sie nach ihrer Bildungsweise hingestellt hatte: in der organischen Chemie; während andere solche Verbindungen (z. B. die wasserfrei gedachte Oxalsäure und damit auch das Hydrat und die Salze derselben) auf Grund des-

ſelben Nachweiſes (vgl. S. 545) aus der organiſchen Chemie heraus und in die unorganiſche zu nehmen von einigen Chemikern als das Richtigere angeſehen wurde, dem Urtheil anderer entgegen, die auch hier ein Belaſſen nur in Organismen oder aus anerkannt organiſchen Subſtanzen ſich bildender Körper in der organiſchen Chemie für das Angemeſſene hielten. Dabei erkannten die Erſteren doch an, daß in ihrer Claſſification zu den unorganiſchen gerechnete Verbindungen nach ihrem Verhalten den organiſchen näher ſtehen, und eine ſichere Unterſcheidung oder auch nur conventionelle Uebereinſtimmung in Beziehung darauf, welche Körper der einen und welche der anderen von den beiden großen Abtheilungen der Chemie zuzuweiſen ſeien, war gegen die Mitte unſeres Jahrhunderts noch nicht gewonnen.

Eine der jetzt angenommenen Grundlage für die Abgrenzung der organiſchen Chemie entſprechende Auffaſſung wurde doch ſchon in der ſo eben angedeuteten Zeit vorgebracht. Gerhardt meinte 1844 in ſeinem Grundriß der organiſchen Chemie: da alle organiſche Verbindungen ohne Ausnahme Kohlenſtoff enthalten, ſo könne man die organiſche Chemie die Chemie des Kohlenſtoffs nennen, und 1848 in ſeiner Einleitung in das Studium der Chemie: der Kohlenſtoff bilde eine ſehr große Zahl von Verbindungen, die unter der gemeinſamen Bezeichnung der organiſchen Subſtanzen bekannt ſeien. Der in ſolcher Weiſe der organiſchen Chemie zuerkannte Umfang ſchien indeſſen damals den Meiſten ein allzu großer zu ſein. L. Gmelin hob 1847, als er die Veröffentlichung ſeines Handbuches der organiſchen Chemie begann, gleichfalls hervor, daß der Kohlenſtoff das einzige weſentliche, weil nie fehlende Element in den organiſchen Subſtanzen ſei, und in ſo fern könne man dieſe ſchlechthin definiren als die Verbindungen des Kohlenſtoffs; aber das Atomgewicht des letzteren Elementes noch 6mal ſo groß ſetzend als das des Waſſerſtoffs hatte er auch als dieſe Subſtanzen auszeichnend zu betonen, daß die kleinſten Theilchen derſelben alle zwei oder mehr Atome Kohlenſtoff enthalten, und organiſche

Verbindungen seien also alle einfache (d. h. nicht aus anderen Verbindungen zusammensetzbare) Verbindungen, welche mehr als 1 At. Kohlenstoff enthalten. Wie es zur Anerkennung kam, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs doppelt so groß zu setzen sei, als es hier noch angenommen war, habe ich in dem folgenden Abschnitte darzulegen; damit wurde auch die Scheidewand hinfällig, welche Gmelin noch zwischen unorganischen und organischen kohlenstoffhaltigen Körpern aufrecht halten zu sollen geglaubt hatte.

Schon vorher war ein anderes Merkmal als unzulässig erkannt worden, auf welches behufs der Unterscheidung dieser beiden Classen von Verbindungen in früherer Zeit großes Gewicht gelegt gewesen war: daß im Allgemeinen die als organische zu bezeichnenden Verbindungen unter dem Einflusse der Lebenskraft in Organismen gebildet werden und nur die unorganischen aus den Elementen oder aus unorganischen Substanzen künstlich zusammengesetzt werden können. Was hierauf Bezügliches auch wieder schon von Stahl angedeutet war, was dann in der Richtung, die Demarcationslinie zwischen den beiden großen Abtheilungen der Chemie zu ziehen, von Berzelius und Anderen ausgesprochen wurde, war bereits wiederholt, so S. 520, 533, 546, in Erinnerung zu bringen, und S. 546 auch, welche Aussicht auf künstliche Hervorbringung solcher Substanzen, die bis dahin als nur bei dem Lebensprocesse sich bildende angesehen waren, durch Wöhler's Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak 1828 eröffnet wurde. Zu der schon durch Scheele gewonnenen Erkenntniß der Bildung einer solchen Verbindung, die wir jetzt als eine des Cyans bezeichnen, aus Salmiak, Kohle und kohlensaurem Kali in hoher Temperatur hatte Clouet 1791 die der Bildung einer derartigen Verbindung aus freiem Ammoniak und Kohle gefügt, und die Möglichkeit, eine Cyanverbindung aus unorganischen Körpern entstehen zu lassen, schien zu der Zeit von Wöhler's Entdeckung Vielen auch dafür zu sprechen, daß das Cyan zu den unorganischen

Körpern zu rechnen sei (daß selbst freier Stickstoff unter gewissen Umständen zu Cyan umgewandelt werden könne, gab Dessosses 1828 an, zeigte Fownes 1841 und setzten Bunsen und Playfair 1845 und unter Wöhler's Leitung 1851 angestellte Versuche außer Zweifel). Bald nach dieser Entdeckung wurde auch die Bildung von Ameisensäure aus einer Cyanverbindung aufgefunden: nachdem Döbereiner schon 1819 die Zersetzung des ameisensauren Ammoniaks zu Blausäure und Wasser beobachtet hatte, lehrten Pelouze 1831 und Geiger 1832 die Bildung von Ameisensäure und Ammoniak aus Blausäure und Wasser kennen.

Aber andere Beispiele künstlicher Darstellung organischer Verbindungen von den Elementen derselben aus wurden auch noch bekannt: gleichfalls unzweifelhaft organischer und dabei besser charakterisirter, als die bei der Entwickelung von Wasserstoffgas mittelst kohlehaltigen Eisens das Gas verunreinigende Substanz oder die (nach Berzelius' Wahrnehmung 1810) bei der Einwirkung von Säuren auf Gußeisen zum Vorschein kommende moderartige Materie oder einige andere Körper, die als wohl zu den organischen gehörende man schon früher aus Elementen oder doch aus unorganischen Substanzen hervorgebracht hatte. Wie wichtig waren auch in dieser Beziehung die von Kolbe 1845 veröffentlichten Untersuchungen über die Verbindungen, welche aus den Producten der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff zu erhalten sind, wo die Möglichkeit nachgewiesen wurde, von dem Schwefelkohlenstoff ausgehend einerseits zu der damals als Methylunterschwefelsäure benannten Säure (der methylschwefligen oder Sulfomethylsäure), andererseits zu der Essigsäure und was daraus noch weiter entstehen kann zu gelangen. Und wie weit gehende Resultate der Synthese organischer Substanzen wurden nachher noch erhalten, namentlich bei Berthelot's beharrlich und erfolgreich in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen, von welchen nur ein kleiner Theil der Zeit angehört, auf deren Betrachtung ich mich hier zu beschränken habe: die Umwandlung des Kohlenoxydes

zu Ameisensäure 1855, 1856 die Gewinnung verschiedener Kohlenwasserstoffe aus ameisensaurem Salz und aus Schwefelkohlenstoff, mit dem Nachweis der Möglichkeit, aus solchen von den Elementen aus zusammengefügten Kohlenwasserstoffen durch Behandlung derselben mit eben so zusammensetzbaren Substanzen zu Alkoholen und was aus diesen entstehen kann zu gelangen, und in den folgenden Jahren die an diese Arbeiten sich anschließenden und die Ergebnisse derselben noch weiter erstreckenden Forschungen.

Mehr als diese Andeutungen darf ich hier nicht geben, wo ersichtlich zu machen wäre, wie das frühere Dogma als unhaltbar erkannt wurde, daß im Allgemeinen die Hervorbringung organischer Substanzen der lebenden Natur vorbehalten, der Aufbau solcher Substanzen aus ihren Elementen durch chemische Kunst unmöglich sei. Noch 1837 hatte Berzelius in seinem Lehrbuch im Hinblicke darauf, wie wenige solche Substanzen entstehen zu lassen die Chemie zu jener Zeit vermochte, sein Urtheil dahin abgegeben: wenn man auch in Zukunft eine größere Zahl derartiger Producte aus rein unorganischen Körpern und mit einer der der organischen entsprechenden Zusammensetzung darzustellen lernen sollte, so sei doch diese unvollständige Nachahmung der Natur immerhin allzu unbedeutend, als daß man überhaupt hoffen dürfe, organische Verbindungen künstlich hervorbringen und so, wie es für unorganische meistens möglich sei, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen. Mit Laurent, welcher 1836 die Hülfsmittel der Chemie als wesentlich in der Richtung wirkend ansah, daß durch sie im Gegensatze zu dem von der Natur in den Pflanzen Bewirkten die Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindungen (so wurden auch von ihm noch die organischen charakterisirt; vgl. S. 661) zu immer einfacheren Verbindungen umgeändert werden, — mit Laurent in Uebereinstimmung äußerte sich auch Gerhardt 1842, daß die Chemie zerlegend, durch Analyse, und nur die Lebenskraft durch Synthese operire. Schon auf Grund solcher Erweiterungen des Wissens, wie die

im Vorhergehenden besprochenen waren, — und wie bedeutende haben an sie sich seitdem nach den verschiedensten Richtungen hin angeschlossen —: schon auf Grund dieser Erweiterungen des Wissens war die Auffassung aufzugeben, daß die Chemie höchstens ausnahmsweise eine und die andere organische Verbindung von den Elementen aus zusammensetzen könne, übrigens auf Umwandlungen solcher durch die Lebenskraft hervorgebrachter Verbindungen unter einander und namentlich auf die Zurückführung derselben auf einfachere angewiesen sei; die Möglichkeit der Synthese war für so viele und so wichtige organische Verbindungen nachgewiesen, daß sie mindestens für die Mehrzahl der der organischen Chemie zuzuzählenden Substanzen als wahrscheinlich anzuerkennen war.

Aber welche merkwürdige Umwandlungen organischer Substanzen unter einander lernte man auch in der hier zu betrachtenden Zeit kennen: von dem grauen Alterthume her bekannte, wie die des Weines zu einer geistigen Flüssigkeit und dieser in Essig, oder nachher, zu angebbarer Zeit nachgewiesene, wie die des Zuckers zu der im Sauerklee sich bildenden Säure (Scheele 1784, vgl. S. 80) oder die des Stärkmehls zu Zucker (G. S. C. Kirchhoff 1811), an Wichtigkeit nicht übertreffende, aber diesen bereits geläufig gewordenen und deßhalb nicht mehr als wunderbar betrachteten gegenüber zu der Zeit ihrer Entdeckung doch ein fast noch größeres Interesse bietende. So, um schon an dieser Stelle nur einige solche, oft hervorgehobene Umwandlungen namhaft zu machen, welche verhältnißmäßig frühe nach der Bildung der Ameisensäure aus der Weinsäure (Döbereiner 1822, vgl. S. 527; Derselbe gab 1832 die Darstellung der ersteren Säure aus Zucker an) und der, doch auch hier wieder in Erinnerung kommenden Ueberführung der Cyansäure in Harnstoff (Wöhler 1828, vgl. S. 663) gefunden wurden: die Umwandlung der Harnsäure zu Harnstoff und der in der Allantoisflüssigkeit der Kuh vorkommenden eigenthümlichen Substanz (Wöhler und Liebig 1837), die des in der

Weidenrinde enthaltenen Salicins zu dem flüchtigen Oele der Blüthen der Spiraea ulmaria (Piria 1838), die einer fetten Säure zu Bernsteinsäure (was Bromeis 1840 außer Zweifel setzte), die des Kartoffelfuselöles zu der in der Baldrianwurzel sich bildenden Säure (Dumas und Stas 1840), die des Zuckers zu Buttersäure (Pelouze und Gélis 1843). Viele andere, gleich merkwürdige Umwandelungen finden noch in dem Folgenden Erwähnung, wenn auch nicht für alle bis zu der hier mir gesteckten Grenze: bis zu 1858 etwa realisirte eine irgend vollständigere Uebersicht gegeben werden kann.

Ein großer Theil dieser Umwandlungen stand damit in Einklang, wie um 1840 (vgl. S. 655) gerade bezüglich der organischen Substanzen Laurent die Chemie als complicirtere Verbindungen zu einfacheren abändernd, Gerhardt im Gegensatze zu der synthetischen Wirkungsweise der Lebenskraft die der Chemie als die analytische hingestellt hatte. Ihrer alten Bezeichnung als Scheidekunst entsprach die Chemie in den zahlreichen Fällen, wo sie eine organische Substanz spaltete und, was da als ein Theil des in der ursprünglichen Verbindung Enthaltenen von Anderem getrennt wurde, wiederum in der Form einer organischen Verbindung zur Ausscheidung kommen ließ. — Dahin gehörte z. B. die Hervorbringung des Alkohols aus Zucker bei der geistigen Gährung, in Beziehung auf welche der früher schon (vgl. S. 524 f. u. 544) erlangten Erkenntniß des Vorganges jetzt namentlich Bestrebungen sich anschlossen, über die Wirkungsweise der Hefe eine genauere Einsicht zu gewinnen; was 1837 Caguiard de la Tour, Kützing, Schwann darüber feststellten, daß die Hefe ein pflanzlicher Organismus sei, wie der Letztere namentlich die Gährung einer Flüssigkeit mit der Entwickelung von Organismen in ihr in Zusammenhang brachte, wie Liebig 1839 die Gährung nicht als direct durch die Entwickelung von Organismen bedingt, sondern als einen speciellen Fall der Uebertragung der chemischen Bewegung von einem in Zersetzung begriffenen Körper auf einen bis dahin noch unzersetzten auffaßte, wie Pasteur von

1858 an die entgegenstehende Ansicht vertrat und außerdem die neben Kohlensäure und Alkohol bei der Gährung des Zuckers sich bildenden Substanzen vollständiger kennen lehrte (in der Auffindung der Bernsteinsäure unter diesen Producten war ihm C. Schmidt bereits 1847 vorausgegangen), — Dessen zu erwähnen ist doch nur in ungenügender Weise ganz wenige, wenn auch wohl hauptsächliche Momente der Erinnerung daran hervorheben, wie mannichfaltige Erklärungen der geistigen Gährung aufgestellt und bis in die letztverflossenen Jahre discutirt, wie zahlreiche Arbeiten über die Gährung und die Fäulniß überhaupt in der uns näher stehenden Zeit ausgeführt worden sind. — Dahin gehörte die Hervorbringung der Substanzen, welche aus der Verseifung von Fetten resultiren: bei dem Proceß, welchen Chevreul's classische Arbeiten klar werden ließen, auf die in der vorausgegangenen Betrachtung der Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen bis gegen 1840 hin bereits (S. 541) Bezug zu nehmen unumgänglich war. — Dahin gehörte die Hervorbringung organischer Verbindungen aus Körpern, welche neben den ersteren eine zuckerartige Substanz bei passend bewirkter Spaltung zum Vorscheine kommen lassen (unter der Bezeichnung der Glucosamide faßte Laurent 1852 diese jetzt gewöhnlich als Glucoside benannten Körper zusammen). Als das erste Beispiel einer unter Ausscheidung von Zucker zerfallenden Verbindung wies 1837 Wöhler und Liebig's Untersuchung das (1830 durch Robiquet und Boutron-Charlard entdeckte) Amygdalin nach. Dann kam 1838 Piria's erste Arbeit über das (1830 von Lerour entdeckte, zunächst namentlich von Braconnot untersuchte) Salicin und die Umwandlungsproducte desselben, und die nun besonders von Liebig hervorgehobene Betrachtung des ersteren Körpers als eines der Spaltung zu Zucker und einer anderen organischen Substanz fähigen fand ihre Bestätigung, zugleich mit der Berichtigung der für die da in Betracht kommenden Verbindungen anzunehmenden Zusammensetzungsverhältnisse und der genaueren Erforschung der Metamorphosen des Salicins, durch Piria's

1843 und 1845 veröffentlichte Arbeiten. Und auch noch im Jahre 1838 wurde die immer noch kleine Gruppe solcher Körper durch Stas' Untersuchung des (1835 von de Koninck entdeckten) Phlorizins etwas vergrößert. Dann aber mehrte sich die Anzahl bekannter derartiger Körper rasch, und von einer weiteren Verfolgung muß ich hier abstehen, wie bis zu Piria's 1852 und 1855 bekannt gewordenen Arbeiten über das (von Braconnot 1830 aufgefundene) Populin und weiterhin der oder jener Körper als eine zu Zucker und einer anderen organischen Substanz spaltbare Verbindung nachgewiesen wurde; habe ich doch ohnehin in dem Vorhergehenden der Versuchung zur Erinnerung an Einzelheiten mehr nachgegeben, als für diese Uebersicht zulässig ist.

Was in der Erkenntniß solcher Umwandlungen geleistet wurde, wie die so eben dem Gedächtniß zurückgerufenen waren: es entsprach der Auffassung, daß die chemische Kunst wesentlich den Uebergang complicirterer Verbindungen in einfachere zu bewirken vermöge. Organische Substanzen konnte man durch solche Kunst zersetzen zu Körpern, die den unorganischen zugezählt wurden: durch hohe Temperatur z. B., durch Verbrennung, oder durch die Behandlung mit kräftigen Agentien wie bei der S. 543 erwähnten Zersetzung der Oxalsäure, der Ameisensäure mittelst Schwefelsäure; oder man konnte organische Substanzen künstlich zu Anderem werden lassen in der Art, daß die Abänderungsproducte wiederum aber einfachere organische Substanzen waren — die Bemessung der relativen Einfachheit richtete sich schon frühe danach, wie viele Kohlenstoffatome man als in einem kleinsten Theilchen der Substanz enthalten anzunehmen habe —, oder so, daß neben solchen einfacheren organischen Substanzen Körper auftraten, die wie auch etwa frei werdende unzerlegbare zu den unorganischen gerechnet wurden: so z. B. bei zahlreichen Oxydationen mittelst Salpetersäure oder der Behandlung vieler organischer Verbindungen mit Kalihydrat in der Hitze (wie häufig auch hier Oxalsäure als Einwirkungsproduct entsteht, lehrte Gay-Lussac 1829 kennen),

oder bei der trockenen Deſtillation organiſcher Verbindung überhaupt, namentlich auch bei der von Salzen organiſcher Säuren (darüber, wie lange man das Aceton als eine im oben angegebenen Sinne im Vergleiche zu der Eſſigſäure einfachere Verbindung betrachtete, habe ich in dem folgenden Abſchnitte zu berichten) und bei ähnlichen Proceſſen, oder bei der Einwirkung Waſſer zum Austreten bringender Agentien (auch darüber, wie lange der Aether als einfach in ſolcher Weiſe aus dem Alkohol ſich ausſcheidend angeſehen wurde, werde ich in dem folgenden Abſchnitte zu berichten haben) u. A. — Aber ich will nicht weiter gehen in der Aufzählung verſchiedener Reactionen und der Hinweiſung auf die früheren Anſichten über die Beziehungen zwiſchen einzelnen Körpern, um erſehen zu laſſen, in wie zahlreichen und mannigfaltigen Fällen die Abänderung complicirterer organiſcher Verbindungen zu einfacheren als das von der Chemie zu Leiſtende daſtand oder aufgefaßt wurde; und was die Vorſtellung betrifft, daß in umgekehrter Richtung zu wirken der Lebenskraft vorbehalten ſei, will ich auch zu dem S. 665 Angeführten hier nur noch Eines hinzufügen. Liebig unterſchied 1839 für die Verbindungen der organiſchen Chemie zweierlei ſich entgegengeſetzte Arten von Erſcheinungen: die Entſtehung von neuen Körpern durch Umſetzung der Elemente mehrerer Atome einfacherer Verbindungen und Vereinigung zu einem Atom einer höheren Ordnung — Das drücke, bemerkte dazu Berzelius 1840, mit wenigen Worten aus, was bei den Proceſſen in der lebenden Natur vorgehe —, und das Zerfallen zuſammengeſetzter Atome einer höheren Ordnung in zwei oder mehrere minder complexe Atome einer niederen Ordnung, in Folge einer Aufhebung des Gleichgewichtes in der Anziehung ihrer Elemente, wo die Störung dieſes Gleichgewichtes veranlaßt werden könne durch Wärme oder durch die Einwirkung eines anderen Körpers in Folge der von ihm ausgeübten Verwandtſchaft oder durch den Einfluß eines in einer Metamorphoſe begriffenen Körpers.

Außer derartigen künſtlichen Umwandlungen organiſcher

Verbindungen unter einander: daß aus complicirter zusammengesetzten einfachere entstehen, waren jedoch auch mannigfaltige solche bekannt, bei welchen mindestens die Anzahl der in einem kleinsten Theilchen der resultirenden Verbindung anzunehmenden Kohlenstoffatome noch die nämliche ist wie bei der ursprünglichen, und dazu wurden bald zunehmend solche erkannt, bei welchen sogar diese Anzahl eine größere wird.

Unter den Umwandlungen einer organischen Substanz in eine andere, in deren kleinsten Theilchen dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten sei wie für die erstere, entsprechen die am Frühesten etwas genauer untersuchten gleichfalls der Ansicht, daß die Kunst eine Abänderung nach dem Einfacheren hin bewirke. Für Diejenigen, welche in dem Alkohol und in der Essigsäure gleich viele Kohlenstoffatome annahmen, war die letztere Verbindung, als s. g. wasserfreie betrachtet, eine einfachere: eine kleinere Zahl elementarer Atome in ihrem kleinsten Theilchen einschließende, als die erstere (vollends dann, wenn man die Berzelius'schen Atomgewichte, $H : O = 0{,}5 : 8$, anerkannte), und in demselben Sinne war bei Annahme von gleich viel Kohlenstoffatomen in dem Alkohol und in dem Aether der letztere als die einfachere Verbindung anzusehen. Daß bei solchen Umwandlungen sich andere elementare Atome als die des Kohlenstoffs, die im Wasser enthaltenen z. B., von der ursprünglichen Verbindung abscheiden, war eine für viele Fälle wahrscheinlich dünkende Vermuthung (vor besserer Erkenntniß der Zusammensetzung der betreffenden Substanzen wurde z. B. auch vermuthet, die Umwandlung des Stärkmehls durch verdünnte Schwefelsäure zu einer gummiartigen Substanz und zu Zucker beruhe auf Wasserentziehung); und daß dabei auch gewisse elementare Atome, z. B. des Sauerstoffs, zutreten können, stand außer Zweifel. Doch konnten die in solcher Weise aus organischen Verbindungen sich bildenden organischen Substanzen als im Vergleiche zu den ersteren einfachere auch in dem Sinne betrachtet werden, daß sie den unorganischen näher stehen: sie wie diese unfähig seien, künstlich wieder in die ersteren Verbind-

ungen übergeführt zu werden; aus der Essigsäure, dem einmal ausgeschiedenen Aether vermochte man z. B. nicht wieder Alkohol entstehen zu lassen.

Was die einzelnen Reactionen angeht, durch welche man zunächst organische Verbindungen zu solchen, für deren kleinste Theilchen der nämliche Gehalt an Kohlenstoffatomen anzunehmen war wie für die der ersteren, umwandeln konnte, so muß ich darauf verzichten, eine irgend vollständigere Zusammenstellung zu geben. Ausscheidung der Elemente des Wassers in dem Verhältnisse, wie sie dieses bilden (was namentlich frühe für die schon oft, u. a. S. 531 besprochene Ueberführung des Alkohols in Aether als statthabend angesehen wurde), Entziehung eines Elementes (z. B. von Wasserstoff bei der Ueberführung des Alkohols in Aldehyd, wie Liebig 1835 nachwies), Zutreten eines Elementes (des Sauerstoffs z. B. bei dem Uebergang des Aldehyds in Essigsäure, oder des Chlors zu dem ölbildenden Gas bei der länger schon bekannten Bildung einer öligen Flüssigkeit aus diesem), oder das gleichzeitige Statthaben mehrerer solcher Vorgänge: Das mögen wohl einige wichtigere unter den Reactionen sein, deren für eine solche Zusammenstellung hier zu gedenken wäre.

Aber was Alles von Kenntnissen bezüglich solcher Umwandlungsprocesse kam dann noch den zunächsterworbenen hinzu! Von 1834 an wurden die auf Substitution, namentlich des Chlors und ähnlicher Elemente an die Stelle von Wasserstoff beruhenden Umwandlungen erforscht; wie Dumas und Laurent nach dieser Richtung in der Erweiterung unseres Wissens voranschritten, welche Arbeiten Anderer außer denen der erstgenannten Chemiker als vorzugsweise zur Begründung der neuen Lehre beitragend von Bedeutung waren und welchen Widerspruch diese erfuhr, habe ich S. 603 ff. besprochen und an dieser Stelle nicht noch einmal darauf einzugehen. Erwähnt wurde auch schon S. 622, daß Melsens 1842 die Bekanntschaft mit dem sog. Rückwärts-Substituiren: Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, einleitete; der da gemachten Wahrnehmung, daß Ka-

lium bei Anwesenheit von Wasser in dieser Richtung wirken kann, fügte Kolbe 1845 die hinzu, daß auch der durch Electrolyse des Wassers aus diesem auszuscheidende Wasserstoff solche Wirkung hervorbringen kann, und dann mehrte sich die Kenntniß der Verfahren zum Rückwärts-Substituiren, namentlich 1857, wo Berthelot die Resultate der von ihm hierüber angestellten Versuche veröffentlichte. — Gleichfalls in dem Jahre 1834 brachte Mitscherlich zur Beachtung, daß die Schwefelsäure und die Salpetersäure mit organischen Substanzen unter Ausscheidung von Wasser eigenthümliche Verbindungen bilden können, in welchen diese Säuren nicht mehr so wie in Salzen derselben die sie auszeichnenden und ihre Ausscheidung ermöglichenden Eigenschaften besitzen. Einige solche, aus der Einwirkung der genannten Säuren auf organische Körper resultirende Verbindungen waren allerdings schon vorher bekannt gewesen: die aus Weingeist und Schwefelsäure entstehende, jetzt als Aethylschwefelsäure bezeichnete, die aus Indigo, Seide u. A. bei Behandlung mit Salpetersäure entstehende, jetzt als Pikrinsäure bezeichnete z. B., und sie waren auch schon als aus organischer Substanz und der zu ihrer Darstellung angewendeten Säure oder einer niedrigeren Oxydationsstufe des in dieser Säure enthaltenen unzerlegbaren Radicals bestehend betrachtet worden. Größere Aufmerksamkeit wurde jedoch von 1834 an den Verbindungen zugewendet, deren Atome, wie Mitscherlich da darlegte, ganz besonderer Art seien: Verbindungen, welche — wie z. B. die aus Benzol und Sauerstoffsäuren sich bildenden — aus zwei Substanzen unter Austreten von Wasser mit so inniger Vereinigung entstehen, daß die Wiederausscheidung der zu ihnen zusammengetretenen Substanzen nur selten gelinge; das Sulfobenzid und das Nitrobenzol, die Sulfobenzolsäure und die Sulfobenzoësäure (wo die früheren Benennungen später anderen gewichen sind, gebrauche ich hier die letzteren) wurden u. a. als Beispiele solcher Verbindungen namhaft gemacht, übrigens über mittelst Schwefelsäure oder Salpetersäure hervorzubringende derartige Körper hinaus für viele andere

vermuthungsweise ausgesprochen, daß auch sie zu derselben Classe von Verbindungen gehören können. Die Betrachtungsweise, welche hier vorgebracht wurde, erwies sich nach zwei Seiten hin als eine wichtige: was die mittelst Schwefelsäure unter Eingehen eines Theiles von ihr in das Product darzustellenden Körper angeht, für die Lehre von den gepaarten Verbindungen (ich hatte bereits S. 613 und 620 darauf hinzudeuten, und in dem folgenden Abschnitte werde ich darauf zurückzukommen haben), und was die mittelst Salpetersäure in entsprechender Weise hervorzubringenden Körper betrifft, für die Lehre, daß die später als Nitrogruppe bezeichnete Atomgruppe so wie Chlor u. a. Wasserstoff substituiren können; letztere Auffassung wurde von 1839 an zunächst durch Dumas und durch Gerhardt vertreten. Und der Angabe, wie auch nach dieser Seite hin die Erkenntniß der Umwandlung einer organischen Substanz in eine andere organische Verbindung durch Substitution erweitert wurde, habe ich hier noch die hinzuzufügen, daß die Ueberführung der in Verbindungen enthaltenen Nitrogruppe in die Amidogruppe durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande, zunächst unter Anwendung von Schwefelwasserstoff, durch Zinin 1842 kennen gelehret wurde.

In erheblichster Weise erweiterte sich auch sonst noch die Bekanntschaft mit Vorgängen, bei welchen durch Zuführung von Anderem organische Verbindungen zu solchen mit gleichbleibender Anzahl der in einem kleinsten Theilchen enthaltenen Kohlenstoffatome umgewandelt werden: unter Bildung von Substanzen, die nach dem Gehalte an elementaren Atomen in einem solchen Theilchen im Vergleiche zu den ursprünglichen complicirtere sind, und im Widerspruche mit der früher gehegten Vorstellung, daß die Kunst des Chemikers organische Körper nur zu einfacheren abzuändern vermöge. An bemerkenswerthe directe Additionen von Wasserstoff zu erinnern, dürfte die Zeit, über welche hier zu berichten ist, zwar noch wenig Veranlassung bieten. Döbereiner und Chevreul hatten allerdings schon von 1817 an

das Indigweiß als aus dem Indigblau durch Zutreten von Wasserstoff entstehend betrachtet, aber controvers blieb lange, ob nicht der schon vorher ausgesprochenen Ansicht gemäß das Indigblau richtiger als aus der Vereinigung des Indigweiß mit Sauerstoff hervorgehend anzusehen sei; Wöhler und Liebig hatten 1838 die wechselseitige Umwandlung des Alloxans und des Alloxantins als auf einem Zutreten von Wasserstoff zu dem ersteren bez.=w. einer Wegnahme von Wasserstoff aus dem letzteren beruhend gedeutet. Ein entschiedeneres Resultat in der Richtung, eine organische Substanz in eine andere nur durch Mehrgehalt an Wasserstoff im kleinsten Theilchen von der ersteren sich unterscheidende umzuwandeln, erzielte jedoch Cannizzaro 1853 in der Entdeckung, daß aus Bittermandelöl durch Behandlung desselben mit weingeistiger Kalilösung der Benzylalkohol gebildet wird, und nach demselben oder einem ähnlichen Verfahren wurden nun andere Aldehyde (zunächst durch Kraut 1854 das Cuminol) in entsprechende Alkohole übergeführt. Solche einfachste Additionen von Wasserstoff, wie sie bei Einwirkung desselben im Entstehungszustand auf organische Substanzen statthaben können, wurden mit Sicherheit wohl erst nach der Zeit nachgewiesen, über welche die Berichterstattung sich hier zu erstrecken hat (die Ueberführungen des Aethylenoxyds und des Aldehyds in Weingeist durch Wurtz, anderer Aldehyde und des Acetons in Alkohole durch Friedel 1862).

Aber anderer schon in jener Zeit erkannter Zufügungen von elementaren Atomen und von Atomgruppen zu organischen Verbindungen ist zu gedenken. Nach der Anerkennung des ölbildenden Gases als einer zu diesen Verbindungen zu rechnenden Substanz gehörte das schon lange bekannte Product der Vereinigung desselben mit Chlor dahin, und dieses Product wurde später wiederum der Ausgangspunkt für die Gewinnung eines noch complicirter zusammengesetzten Körpers: des Glycols (ich habe auf diese Entdeckung in dem folgenden Abschnitte zurückzukommen). Die (schon 1825 und 1826 von Faraday und

Hennell angegebene) Verbindbarkeit desſelben Gaſes mit Schwefelſäure zu Aethylſchwefelſäure wurde 1855 durch Berthelot erwieſen, und damit war jetzt erkannt, daß ein aus einem Alkohol durch Entziehung der Elemente des Waſſers zu erhaltender Kohlenwaſſerſtoff ſich wieder in jenen Alkohol überführen läßt; 1856 zeigte derſelbe Forſcher, daß ſolche Kohlenwaſſerſtoffe ſich mit Waſſerſtoffſäuren zu Aethern der entſprechenden Alkohole vereinigen und ſich auch auf dieſem Wege zu den letzteren umwandeln laſſen. Zuführung der Elemente des Waſſers in dem Verhältniſſe, nach welchem ſie in dieſem enthalten ſind, zu der Subſtanz, von welcher ausgegangen war, bedingte hier die Entſtehung des Endproductes; ſolche Zuführung von Waſſer war ſchon früher manchmal bewirkt worden, ohne daß man ſie immer — ſo lange die Zuſammenſetzung der in Betracht kommenden Subſtanzen für den möglichſt waſſerfreien Zuſtand derſelben noch nicht richtig feſtgeſtellt war — als ſolche gedeutet hätte (Wöhler und Liebig waren z. B. 1838 der Anſicht, das Alloxan gehe unter Verluſt von Waſſer in ſ. g. waſſerfreie Alloxanſäure über), manchmal aber auch bereits als ſolche erkannt (daß das Terpentinöl die Elemente des Waſſers zur Bildung neuer Verbindungen aufnehmen kann, war z. B. durch Dumas und Peligot 1834, dann durch Wiggers 1846 u. A. nachgewieſen).

Auf indirecter Zuführung von Sauerſtoff beruhte die 1857 gleichfalls von Berthelot zur Kenntniß der Chemiker gebrachte Umwandlung des Sumpfgaſes zu Methylalkohol nach vorgängiger Abänderung des erſteren zu Methylchlorür. Indirecte Zuführung von Sauerſtoff zu einer organiſchen Subſtanz wurde auch noch in anderen Fällen bewirkt durch Darſtellung eines, Chlor oder ein ähnliches Element enthaltenden Subſtitutions-Derivates und Eintretenlaſſen der ſ. g. Hydroxyl-Gruppe an die Stelle des ſubſtituirenden Elementes (was R. Hoffmann 1857 bezüglich dieſer Veränderung der Monochloreſſigſäure zu Glycolſäure wahrgenommen hatte, wurde 1858 durch Kekulé feſtgeſtellt, von Perkin und Duppa

auch für die Bromessigsäure beobachtet; von den zunächst in solcher Weise hervorgebrachten Umwandlungen erwähne ich hier nur der den letztgenannten Chemikern 1860 gelungenen der Bernsteinsäure zu Weinsäure und der in demselben Jahre durch Kekulé ausgeführten der ersteren Säure zu Aepfelsäure). Von solchen indirecten Verfahren der Zufügung von Sauerstoff möge noch eines gedacht werden: der Behandlung organischer Substanzen nach vorgängiger Einführung der Amidogruppe an die Stelle von Wasserstoff in ihnen mit salpetriger Säure, so fern die ersten Anwendungen der Einwirkung des letzteren Reagens zur Umwandelung gewisser stickstoffhaltiger Substanzen in andere organische (Piria führte so 1846 das Asparagin in Aepfelsäure über, Strecker 1848 die Hippursäure in Benzoglycolsäure) der hier zu betrachtenden Zeit angehören.

Außer der Erkenntniß, welche Verfahren die Umwandlung organischer Verbindungen zu solchen ermöglichen, die sich von den ersteren nur durch einen Mehrgehalt an Sauerstoff unterscheiden, wurde aber auch die von Methoden erworben, nach welchen sich sauerstoffhaltigere Körper zu sauerstoffärmeren umwandeln lassen. Durch Piria und durch Limpricht wurde z. B. 1856 realisirt, was Williamson 1851 vorausgesehen hatte: die Ueberführung einer Säure in das entsprechende Aldehyd durch trockene Destillation eines Gemenges aus einem Salze der ersteren mit ameisensaurem Salz. Daß die nämliche Umwandlung einer Säure nach vorgängiger Abänderung derselben zu dem Chlorid einer in ihr enthaltenen Atomgruppe (dieses könne bei Einwirkung von Kupferhydrür das zugehörige Aldehyd bilden, hatte Chiozza 1853 angegeben) und dann zu dem Cyanid durch Behandlung des letzteren mit Wasserstoff im Entstehungszustande bewirkt werden könne, zeigte Kolbe gleichfalls 1856. — Einer späteren Zeit, als der hier zu betrachtenden, gehört die Auffindung anderer wichtiger Reactionen an, durch welche sich Umwandlungen der letzteren Art: Entziehungen von Sauerstoff, bewirken lassen. Es ist schwer, der Versuchung Widerstand zu leisten, wenigstens an einige der da

in dieser Richtung erlangten Resultate zu erinnern (die von Ulrich 1859 bewirkte Ueberführung der Milchsäure in Chlorpropionsäure durch Behandlung der ersteren mit Phosphorsuperchlorid und des Productes mit Wasser, und den da gegebenen Nachweis, daß die Milchsäure zu Propionsäure reducirt werden könne; die von Lautemann 1860 direct mittelst Jodwasserstoffsäure bewirkte Reduction der Milchsäure zu Propionsäure und die daran sich anschließende der Weinsäure und der Aepfelsäure zu Bernsteinsäure durch Schmitt, der Weinsäure zu Bernsteinsäure und zu Aepfelsäure durch Dessaignes, welcher bereits 1849 den Uebergang der Aepfelsäure in Bernsteinsäure bei dem Faulen des Kalksalzes der ersteren unter Wasser beobachtet hatte); aber doch muß ich mich Dessen enthalten, einzugehen in die weitere Besprechung, wie man durch Oxydation und Reduction organische Verbindungen unter einander nach einer Richtung und nach der entgegengesetzten umwandeln lernte: wie man in einer die Erwartungen früherer Zeit weit übertreffenden Weise auf dem Gebiete der organischen Chemie die Operationen ausführen lernte, welche auf dem der unorganischen seit lange so häufig in Anwendung gekommen waren.

Wenn ich auch hier etwas ausführlicher bei Angaben über das Bekanntwerden verschiedener Verfahren verweilte, organische Verbindungen zu anderen von gleichem Kohlenstoffgehalte der kleinsten Theilchen umzuwandeln, so ist doch damit eine irgend vollständigere Uebersicht für das auch nur bis zu der meine Berichterstattung abschließenden Zeit in dieser Beziehung Gefundene und zur Benutzung Gebrachte in keiner Weise gegeben. Dafür wäre auch noch solcher Umwandlungen zu gedenken, die lediglich auf Umlagerung der in dem kleinsten Theilchen der ursprünglichen Verbindung enthaltenen elementaren Atome beruhen (von der des cyansauren Ammoniaks zu Harnstoff durch Wöhler 1828 an), oder solcher unter Austreten von Wasser vor sich gehender, wie die des isäthionsauren Ammoniaks zu Taurin (durch Strecker 1854), und mannigfacher anderer,

deren erschöpfendere Aufzählung hier jedoch nicht erwartet werden kann.

Darüber habe ich aber noch einige Angaben zu machen, wie man von Verbindungen mit kleinerem Gehalte der kleinsten Theilchen an Kohlenstoff zu solchen mit größerem Kohlenstoffgehalte aufsteigen lernte: zu Verbindungen, welche auf Grund davon auch als einfachere zu betrachten seien, daß sie nicht aus solchen zusammensetzbar wieder zu den letzteren zerlegt werden können. Für die aus Weingeist und organischen Säuren zu erhaltenden Aether war z. B. schon 1784 durch Scheele erkannt, dann durch Chenevix, Thénard u. A. bestätigt worden, daß sie bei Einwirkung passender Agentien verhältnißmäßig leicht wieder zu Weingeist und der angewendeten Säure werden; und als zusammengesetztere organische Verbindungen wurden sie deßhalb meistens (vgl. S. 552 f.) seitdem angesehen. Nicht um die Darstellung derartiger Verbindungen sondern um die Bildung solcher organischer Substanzen, die in ihrer Art eben so einfache seien wie die zu ihrer Hervorbringung dienenden, handelt es sich uns hier.

Für die Besprechung, wie man solche Umwandlungen realisiren lernte, kommt mir weniger in Betracht, was schon frühe über die Bildung s. g. campherartiger Substanzen bei der Einwirkung sehr hoher Temperatur auf Körper von niedrigerem Kohlenstoffgehalte beobachtet war: solcher Substanzen, die später als Kohlenwasserstoffe von höherem Kohlenstoffgehalte erkannt wurden, und Aehnliches. Wir haben zunächst nur glattere Reactionen in's Auge zu fassen. Hierher zu zählen wäre z. B. die Ueberführung des Alkohols in Essigsäure und in Aether gewesen nach Berzelius' Anschauungsweise (vgl. S. 571 und 573), daß in einem kleinsten Theilchen des ersten Körpers nur halb so viel Kohlenstoffatome enthalten seien als in einem der beiden letzteren; aber Berzelius' Autorität ungeachtet zählte diese Ansicht — anderen gegenüber, über welche bereits früher zu berichten war — nur wenige Anhänger (ich hatte schon S. 670 auf den nachfolgenden Ab-

ſchnitt bezüglich Deſſen zu verweiſen, wie in uns näherer Zeit in Betreff des Alkohols und des Aethers eine Berzelius' Meinung entſprechendere Lehre zu Geltung kam; dahin auch bezüglich Deſſen, was die Bildung des Acetons aus der Eſſigſäure als hierher gehörig erkennen ließ). Unter den Fällen, welche mit größerer Berechtigung als hierher gehörig zu betrachten waren, mögen zunächſt einige in Erinnerung gebracht werden, wo die Entſtehung einer complicirteren (im kleinſten Theilchen mehr Kohlenſtoff enthaltenden) Subſtanz aus einer und derſelben einfacheren zu conſtatiren war: wie z. B. 1830 durch Liebig und Wöhler's Unterſuchung der Cyanurſäure für dieſe, ſofern ſie aus dem einfacheren Cyan bez.-w. einer mittelſt deſſelben darzuſtellenden Verbindung hervorgebracht werden kann, oder bei der durch Liebig 1835 wahrgenommenen, durch Fehling 1838 feſtgeſtellten Befähigung des Aldehyds zu polymerer Umwandlung, oder bei der durch Balard 1844 nachgewieſenen Bildung von Polymeren des Amylens neben dieſem aus Amylalkohol. In anderen Fällen entſtammte der Kohlenſtoffgehalt der neu entſtehenden complicirteren Subſtanz verſchiedenen einfacheren, und namentlich den einer Cyanverbindung oder des Cyans ſelbſt lernte man dem eines anderen organiſchen Körpers zufügen und ſo noch feſter zuſammenhaltende Verbindungen hervorbringen, als die (von Winckler 1832 entdeckte, von Liebig 1836 auch in Beziehung auf ihre Entſtehung genauer unterſuchte) aus Bittermandelöl und Blauſäure unter Mitwirkung von Salzſäure ſich bildende Mandelſäure: 1847 zeigten einerſeits Franklaud und Kolbe, andererſeits Dumas, Malaguti und Leblanc, daß die aus Alkoholen als Cyanverbindungen der in denſelben anzunehmenden Radicale darſtellbaren Körper zu Säuren von höherem Kohlenſtoffgehalte, als der des betreffenden Alkohols iſt, umgewandelt werden können; 1848 lehrte A. W. Hofmann das aus der Vereinigung des Cyans mit dem Anilin hervorgehende Cyananilin kennen, 1850 Strecker das aus Aldehyd-Ammoniak und Blauſäure bei Anweſenheit von Salzſäure ent-

stehende Alanin und dessen Ueberführung in Milchsäure. Doch auch noch für andere einfachere Kohlenstoffverbindungen wurde erkannt, wie man durch Einwirkung von ihnen auf eine organische Substanz diese zu einer von größerem Kohlenstoffgehalt umwandeln kann; nur weniger solcher Reactionen: der durch Chiozza 1856 aufgefundenen Bildung des Zimmtöls aus Aldehyd und Bittermandelöl bei dem Erwärmen mit Salzsäure, der durch Bertagnini in demselben Jahre nachgewiesenen Bildung der Zimmtsäure aus Acetylchlorür und Bittermandelöl, der durch Wanklyn 1858 bekannt gewordenen Vereinigung der Kohlensäure mit Natrinmäthyl zu propionsaurem Natron mag hier noch gedacht werden. Aber ich darf am Schlusse dieser ohnehin schon zu ausführlich gewordenen Zusammenstellung von Verfahren, welche als zur Umwandlung organischer Verbindungen in andere geeignet aufgefunden wurden, nicht länger bei der Aufzählung solcher verweilen, mittelst deren aus Substanzen von kleinerem Kohlenstoffgehalte ebenfalls als einfachere zu betrachtende von größerem hervorgebracht werden konnten, wären gleich noch mehrere (u. A. die Ueberführung der Milchsäure in Buttersäure bei Gährungsvorgängen, wie auf Grund der 1843 von Pelouze und Gélis gemachten Erfahrungen erkannt wurde) und unter diesen den hier erwähnten an Wichtigkeit nahe kommende zu nennen.

Allerdings bleibt diese Zusammenstellung eine äußerst lückenhafte; doch ist es mir ein Leichteres zu ersehen, für wie viele und wie wichtige unter den bis 1858 in der organischen Chemie benutzbar gewordenen Umwandlungsverfahren der Ausgang und die zunehmende bessere Erkenntniß in dem Vorhergehenden ungenügend oder gar nicht besprochen ist, als die wünschenswerthe Ergänzung ihm einzuflechten. Und noch lückenhafter wird die Berichterstattung bezüglich der verschiedenen Gruppen organischer Verbindungen und der ihnen zugehörigen einzelnen Körper sein.

Den Versuch dieser Berichterstattung beginne ich wohl am

Besten mit einigen Angaben über eine Gruppe von Verbindungen, für welche bereits oft zu erinnern war, daß Viele sie früher wenn nicht geradezu als der unorganischen Chemie zugehörig doch als an der Grenze zwischen dieser und der organischen Chemie stehend betrachteten. Es waren Dies die Cyanverbindungen, für die auch Berzelius, welcher ihnen gewöhnlich unter den unorganischen ihre Stelle anwies, das Letztere (so z. B. 1823 ausdrücklich für die Blausäure) anerkannte. Oft schon hatte ich auf Arbeiten Bezug zu nehmen, welche diese Verbindungen betrafen, von der Darstellung der Blausäure durch Scheele (1782; vgl. S. 80) an über Berthollet's Betrachtung dieser Säure als einer sauerstofffreien (von 1787 an, vgl. S. 485) hinaus bis zu Gay-Lussac's Abscheidung des Cyans und der Erkenntniß desselben als eines, gewissen Elementen analog sich verhaltenden zusammengesetzten Körpers (1815, vgl. S. 549 f.) und weiterhin. Von früheren, die Bekanntschaft mit Körpern aus dieser Gruppe fördernden Arbeiten habe ich hier noch zu gedenken der von Proust 1806 und von Ittner 1809 veröffentlichten, welcher Letztere zeigte, daß außer dem Eisen auch andere Metalle hierhergehörige als Doppelsalze anzusehende Verbindungen bilden können, und Porret's in die Jahre 1814 und 1815 fallender Arbeiten über solche eisenhaltige Verbindungen und die aus Blausäure und Eisenoxydul sich bildende Säure, welche in denselben anzunehmen sei (diese Betrachtungsweise machte Gay-Lussac 1823 der später gewonnenen Erkenntniß entsprechender in der Annahme der Existenz einer Wasserstoffsäure, deren Radical sich aus Eisen und Cyan zusammensüge); von Berzelius' 1819 ausgeführten Untersuchungen über eisenhaltige Cyanverbindungen war bereits (S. 480) die Rede, von späteren auf diesen Gegenstand bezüglichen darf ich nur noch der 1822 bekannt gewordenen L. Gmelin's erwähnen, welche mit der Entdeckung des s. g. rothen Cyaneisenkaliums die Erkenntniß einer neuen Classe derartiger Verbindungen eröffneten. Die Existenz der Schwefelblausäure und ihrer Salze wurde 1808

durch Porret in bestimmterer Weise dargethan, die Zusammensetzung durch Berzelius 1820 (vgl. S. 481 und 565). Darauf, daß Wöhler's nachher noch nach verschiedenen Richtungen fortgesetzte Untersuchungen über das Cyan 1822 die Existenz der Cyansäure feststellten, war S. 565 Bezug zu nehmen, und S. 559 darauf, daß der Nachweis gleicher Zusammensetzung für die Knallsäure wesentlich mit zur Begründung der Lehre von der Isomerie beigetragen hat; die Zahl dieser isomeren Säuren wurde noch vergrößert 1830 durch das bezüglich der Cyanursäure Gefundene (vgl. S. 680) und 1855 durch die von Liebig und von Schischkoff gemachte Entdeckung der als Fulminursäure oder Isocyanursäure benannten Säure. Bezüglich der aus Cyan und Chlor entstehenden Verbindungen fügte Serullas der von Gay-Lussac 1815 (vgl. S. 603) untersuchten flüchtigeren 1827 die Kenntniß der fixeren (festen) hinzu, deren Zusammensetzung durch Liebig 1834 festgestellt wurde; über die Existenz einer dritten (flüssigen) Verbindung machte zuerst Wurtz 1847 Angaben.

Von den zahlreichen Untersuchungen, welche in der Erforschung der Zersetzungsproducte von Cyanverbindungen zur Kenntniß wichtigerer neuer Körper und Körperclassen führten, kann zunächst nur weniger gedacht werden: der durch Liebig von 1829 an ausgeführten, welche (vollständiger 1834) die Mellonverbindungen, das Melam, Melamin u. s. w. in die Chemie einführten und Ausgangspunkte für viele spätere Arbeiten und Discussionen abgaben, und Playfair's Entdeckung der Nitroprussidverbindungen 1849.

Als an der Grenze zwischen unorganischen und organischen Verbindungen stehend wurden früher von Vielen auch solche Säuren betrachtet, welche in dem s. g. wasserfreien Zustande sich als Verbindungen eines unzerlegbaren Radicals: des Kohlenstoffs mit Sauerstoff ausweisen: so die Oxalsäure nach berichtigter Erkenntniß der Zusammensetzung derselben (vgl. S. 545), die von Klaproth 1799 im Honigstein aufgefundene Säure, nachdem Liebig und Wöhler 1830 die Zusammensetzung für

ſie ermittelt hatten, die von L. Gmelin 1825 entdeckte Krokonſäure. Welche Reſultate der Unterſuchung einzelner ſolcher Säuren erwuchſen, kann hier nicht zuſammengeſtellt werden, und ſehr Weniges nur von Dem, was die genauere Erforſchung des Verhaltens ſtets den organiſchen Verbindungen zugezählter Säuren ergab; und jedes Verſuches habe ich mich zu enthalten, Angaben darüber zu machen, wie die Zahl dieſer Säuren unabläſſig durch die Auffindung, durch die künſtliche Darſtellung neuer wuchs. Nur wenige unter den Arbeiten, welche länger ſchon bekannte Säuren zum Ausgangsmaterial hatten, waren in den früheren Abſchnitten dieſes Buches zu beſprechen geweſen, ſofern ſie für die Erfaſſung oder Geltendmachung allgemeiner Anſichten wichtige Reſultate ergeben hatten; ſo z. B. (S. 592 ff.) auf Citronſäure, Weinſäure u. a. bezüglicher bei der Berichterſtattung über die Beſtreitung der älteren Lehre in Betreff der Conſtitution der Säuren und der Salze, oder (S. 608 u. 614) der Umwandlung der Eſſigſäure in eine ähnlich ſich verhaltende chlorhaltige Säure bei der Betrachtung der Aufſtellung der Subſtitutionstheorie. Aber unerwähnt ſind geblieben zahlreiche andere wichtigſte Arbeiten: ſo die von Wöhler und Liebig 1837 und 1838 veröffentlichte über die Harnſäure, welche einen nach Berzelius' Urtheil ohne Beiſpiel daſtehenden Reichthum an neu entdeckten und unterſuchten Körpern brachte, ſo eine übergroße Anzahl anderer, deren hervorragendſte auch nur hier in einigermaßen genügende Erinnerung bringen zu wollen die Darlegung eines beträchtlichen Theiles der organiſchen Chemie benöthigen würde. Was allein iſt an Wichtigem gearbeitet worden in Betreff der Veränderungen, welche gewiſſe organiſche Säuren bei dem Erhitzen und bei der trockenen Deſtillation erfahren; unmöglich iſt es mir, auch nur bezüglich einzelner — z. B. der Weinſäure, der Aepfelſäure, der Citronſäure, mit welchen frühe und unter Erzielung erheblichſter Reſultate Unterſuchungen in dieſer Richtung angeſtellt wurden — hier anzugeben, wie bald langſamer, bald raſcher die Erkenntniß der ſtatthabenden Veränderungen erlangt wurde, die der Natur der

sich bildenden Substanzen, die der Identität einzelner daraus hervorgehender Säuren mit natürlich vorkommenden. Welche Wichtigkeit kam den Versuchen zu, gewisse Säuren zu einfacheren Substanzen zu zerlegen, so daß sie als aus der Vereinigung dieser hervorgehend betrachtet werden konnten: wie z. B. der Zerlegung der (durch Liebig 1829 als eigenthümlich unterschiedenen) Hippursäure zu Benzoësäure und dem von Braconnot 1820 entdeckten Glycocoll durch Dessaignes 1845, welchem auch die Wiederherstellung der ersteren Säure aus den beiden letztgenannten Substanzen 1853 gelang, oder die Spaltung der Traubensäure (vgl. S. 562) zu gewöhnlicher Weinsäure und einer damit isomeren, wesentlich nach ihrem optischen Charakter davon verschiedenen Säure durch Pasteur 1848; und doch kann ich auch hier nicht weiter darüber berichten, was solche Untersuchungen vervollständigte und was sich an sie anschloß.

Unerwähnt sind geblieben zahlreiche Arbeiten, welche durch die genauere Untersuchung neu entdeckter Säuren nicht nur sondern auch vorher bereits bekannter allmälig Reihen sich ähnlicher und auch in Betreff der Zusammensetzung einfache Beziehungen (ich komme auf die Erkenntniß solcher Beziehungen zurück) zeigender Säuren herausbilden ließen (z. B. zu den schon frühe auch ihrer Zusammensetzung nach richtig erforschten Anfangsgliedern der s. g. Reihe der fetten Säuren die folgenden Glieder zufügten) oder welche die für die Säuren größerer Gruppen natürlich vorkommender Substanzen früher erlangten und ihrer Zeit nicht besser zu erlangenden Resultate mit den Hülfsmitteln der inzwischen weiter vorgeschrittenen Wissenschaft revidirten (ich erinnere daran, wie die aus Chevreul's schon mehrfach, u. A. S. 541 erwähnten Untersuchungen hervorgegangenen Resultate auch bezüglich der in den Fetten enthaltenen Säuren noch für Einzelheiten durch spätere Arbeiten: die auf Liebig's Veranlassung von 1840 an, die durch Heintz von 1851 an und durch Andere ausgeführten, Berichtigung und Vervollständigung gefunden haben), die Unterscheidung bisher für identisch gehaltener Substanzen als isomerer Säuren brachten

oder doch vorbereiteten, u. A. Kann ich bei der Ausfüllung auch dieser Lücken nicht verweilen, so mögen doch mindestens einige Angaben über das Bekanntwerden mit einzelnen wichtigeren Classen von Körpern hier ihre Stelle finden, die sich von organischen Säuren ableiten.

Einiges die Amide und die Zusammenfassung derselben Betreffende fand bereits S. 461 und 654 Erwähnung, namentlich auch daß die Kenntniß dieser Classe von Körpern von dem Oxamid ausging, welches Dumas 1830 untersuchte und so bezeichnete. Daß mit dieser durch trockene Destillation des neutralen oxalsauren Ammoniaks dargestellten Substanz die schon früher als Product der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Oxaläther wahrgenommene identisch ist, zeigte Liebig 1834. Als eine dem Oxamid ganz analoge Verbindung erkannten und benannten Wöhler und Liebig 1832 das wiederum in anderer Weise: bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorbenzoyl erhaltene Benzamid. Wie die Zahl künstlich hervorzubringender derartiger Körper sich nachher vergrößert hat, ist hier nicht zu verfolgen; von natürlich vorkommenden Substanzen wurden als analoge zuerst betrachtet der Harnstoff durch Dumas 1830, das Asparagin durch Boutron-Charlard und Pelouze 1833. Von neueren auf diese Classe von Verbindungen bezüglichen Arbeiten kann ich nur kurz derer gedenken, welche in Verknüpfung mit später zu erörternden theoretischen Deutungen der Amide, nämlich als substituirter Ammoniake, weitergehende Vertretbarkeit des Wasserstoffs im Ammoniak nachwiesen und nach noch anderer Richtung hin in Beachtung gebliebene Abtheilungen aufstellten: der durch Gerhardt und Chiozza von 1853 an veröffentlichten Untersuchungen, welche die Unterscheidung primärer, secundärer (unter welchen auch solche Substanzen ihre Stelle fanden, welche Laurent von 1835 an als Imidverbindungen bezeichnet hatte), tertiärer einfacher Amide, wie auch die der letzteren und der Diamide einführten. — Das damit in Zusammenhang stehende Aufkommen einer ähnlichen Classification der Aminsäuren kann ich hier nicht besprechen, sondern

unter Hinweiſung auf das S. 653 f. Angegebene nur daran erinnern, daß die erſte ſolche Säure die von Balard 1841 als Product der Erhitzung von ſaurem oxalſaurem Ammoniak erhaltene und unterſuchte Oraminſäure war, Laurent 1845 mehrere ähnliche Säuren als bei der Einwirkung von Ammoniak auf ſ. g. waſſerfreie Säuren ſich bildend kennen lehrte, Berzelius 1846 für ſolche Subſtanzen die gemeinſame Bezeichnung Aminſäuren vorſchlug. — Die Kenntniß der als Nitrile benannten Verbindungen wurde eröffnet 1844 durch Fehling's Entdeckung des Benzonitrils als des Productes der trockenen Deſtillation des benzoëſauren Ammoniaks. In minder glatter Weiſe (unter den Producten der Zerſetzung des Leims durch Chromſäure) erhielt dann 1846 Schlieper das ſich ähnlich verhaltende Valeronitril. 1847 wurden durch Dumas, Malaguti und Leblanc und durch A. W. Hofmann die Ammoniakſalze von Gliedern der Reihe der ſ. g. fetten Säuren in Nitrile übergeführt und dieſe als identiſch mit den als Cyanverbindungen von Alkoholradicalen dargeſtellten Körpern befunden, in Uebereinſtimmung mit den bezüglich der Conſtitution der Nitrile von Frankland und Kolbe damals ausgeſprochenen Anſichten.

Den durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl entſtehenden Körper hatten Wöhler und Liebig 1832 (vgl. S. 566) als in nächſter Beziehung zu der Benzoëſäure ſtehend betrachtet: als die Chlorverbindung des Radicals, welches in dieſer Säure anzunehmen ſei. Durch Behandlung mit Phosphorſuperchlorid dieſe Säure zu jenem Körper, viele andere organiſche Säuren zu Körpern umzuwandeln, welche zu ihnen in der nämlichen Beziehung ſtehen, lehrte Cahours 1846 und 1848. Von welchen Folgen die Verfügung über dieſe Chlorverbindungen und ſpeciell die Anwendung derſelben für die Darſtellung der ſ. g. waſſerfreien einbaſiſchen Säuren für die Geltendmachung allgemeinerer Anſichten in der Chemie wurde, iſt in dem nächſtfolgenden Abſchnitte zu beſprechen, und auch, wie nach dem Muſter des Benzoyls zuſammengeſetzte ſauerſtoffhaltige Radicale

als in einbasischen organischen Säuren enthalten anerkannt wurden. In Betreff solcher Radicale ist an dieser Stelle nur anzugeben, daß die von Gerhardt 1852 ausgesprochene Voraussicht, sie seien auch für sich darstellbar, in demselben Jahre durch Chiozza (für das Cumyl) verwirklicht wurde, und daß Brodie 1858 Hyperoxyde solcher Radicale kennen lehrte.

Aus der Erforschung des Verhaltens organischer Säuren ging auch die Kenntniß der jetzt so zahlreichen Classe von Verbindungen hervor, die wir unter der Bezeichnung Ketone zusammenfassen. Für das erstbekannte Glied dieser Classe, das schon frühe wahrgenommene und nachher oft untersuchte Aceton stellten Liebig 1831 und Dumas 1832 die Zusammensetzung fest, so daß sich nun die Bildung dieses Körpers aus essigsaurem Salz einfach erklären ließ; bei den späteren Arbeiten über das Aceton und die von ihm sich ableitenden Substanzen: den durch Kane (welcher es als eine Alkoholart betrachtete) 1837, durch Städeler 1853 und 1859, durch Andere veröffentlichten ist hier nicht zu verweilen. Als nach der Bildungsweise und den Beziehungen in der Zusammensetzung dem Aceton analoge wurden andere Körper von 1833 an beachtet: zunächst durch Bussy die bei der Destillation fetter Säuren mit Kalk sich bildenden Producte; damals auch begann neben Mitscherlich Peligot die Untersuchung der bei Destillation des benzoësauren Kalks entstehenden Substanzen, und andere Arbeiten über die bei der Destillation der Kalksalze von Valeriansäure, Buttersäure u. a. entstehenden reihten sich an, unter welchen ich nur der von Chancel 1844 ausgeführten wegen des da gebrachten Nachweises erwähne, daß die Zersetzung solcher Salze organischer Säuren außer einem acetonartigen auch ein aldehydartiges Product ergeben kann. Darüber, wie die Ansichten über die richtigen Formeln und die Constitution des Acetons und der ihm analogen Körper sich in neuerer Zeit gestalteten und wie die s. g. gemischten Ketone bekannt wurden, berichte ich besser in dem folgenden Abschnitt.

Von den Gliedern der jetzt gleichfalls zahlreichen Classe

als Aldehyde bezeichneter Verbindungen stand während längerer Zeit das aus Weingeist sich bildende Aldehyd ziemlich vereinzelt, welches Döbereiner seit 1822 beachtet aber nicht rein erhalten noch bezüglich seiner Natur mit Bestimmtheit erkannt hatte, die erst durch Liebig 1835 festgestellt wurde. Berzelius hatte zwar schon 1836 darauf hingewiesen, daß das Aldehyd und das Bittermandelöl analoge, zu der Essigsäure und zu der Benzoësäure in der nämlichen Beziehung stehende Körper seien; aber wenn er auch den beiden ersteren Körpern analoge Constitution zuschrieb, sie als Hydrate entsprechender Oxyde sauerstofffreier Radicale betrachtete, so kam doch diese Auffassung weniger in Annahme als die, daß zwar das Aldehyd des Weingeists als so constituirt, das Bittermandelöl aber als die Wasserstoffverbindung eines sauerstoffhaltigen Radicals anzusehen sei. Das Bittermandelöl blieb der Gegenstand wichtiger Untersuchungen und war der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler neuer Verbindungen; eine Aufzählung der von ihm aus sich bildenden, welche nach Wöhler und Liebig (1832, vgl. S. 566 f.) Laurent von 1835 an, Zinin von 1839 an und Andere kennen lehrten, ist hier nicht zu geben. Aber dem Bittermandelöl analog sich verhaltende Körper wurden auch bald als solche erkannt: so schon 1834 der in dem Zimmtöl enthaltene durch Dumas und Peligot, 1840 ein in dem Römisch-Kümmelöl enthaltener durch Gerhardt und Cahours. In dem letzteren Jahre stellten Dumas und Stas dem Aldehyd aus Weingeist das aus einem anderen Alkohol: dem Amylalkohol gewonnene zur Seite, und Redtenbacher 1843 nach der Aehnlichkeit des Verhaltens mit dem des ersteren das aus Glycerin bereitete Acroleïn. Mit der Erwähnung des letzteren habe ich schon Bezug darauf genommen, aus wie vielerlei Substanzen außer Alkoholen man durch chemische Veränderung derselben aldehydartige Körper erhielt; aber an mehr als das hier und S. 688 bezüglich der Bildung aus den entsprechenden Säuren (vergl. auch S. 677) Angegebene und den (von Guckelberger 1847 erbrachten) Nachweis der Entstehung

ſolcher Körper aus ſ. g. Proteïnſtoffen bei Einwirkung gewiſſer oxydirender Agentien darf ich nicht erinnern. Die Beziehungen dieſer Körper zu Säuren, in welche ſie einfach durch Zutreten von Sauerſtoff übergehen, waren wohl hauptſächlich das für die allmälige Zuſammenfaſſung der erſteren ſich zu Grunde Legende; wie ſich gewiſſe charakteriſtiſche Eigenſchaften bei einigen, andere bei anderen Gliedern dieſer Gruppe fanden, entzieht ſich gleichfalls hier der Beſprechung, und nur Deſſen ſei noch gedacht, daß Bertagnini 1852 die Verbindbarkeit mit ſauren ſchwefligſauren Alkalien als etwas den dieſer Gruppe angehörigen Subſtanzen im Allgemeinen Zukommendes hervorhob.

Wie ſchon die Unterſuchung des aus Weingeiſt entſtehenden Aldehyds weſentlich zur beſſeren Erkenntniß der Umwandlung des erſteren in Eſſigſäure beitrug, gaben auch andere Glieder der Aldehydgruppe Verknüpfungen zwiſchen Alkoholen und den entſprechenden Säuren ab, und um ſo zahlreichere, je mehr Körper als dem Weingeiſt analoge erkannt wurden. Als die erſte unter den Subſtanzen, welche dem Weingeiſt an die Seite tretend den Begriff Alkohol von Einem Körper auf mehrere von ähnlichem Verhalten ausdehnen ließen, lehrten Dumas und Peligot 1834 die in dem Holzgeiſt enthaltene kennen (vgl. S. 572 f.), und Cahours' von 1837 an veröffentlichte Arbeiten fügten die in dem Kartoffelfuſelöl enthaltene hinzu. Andere in dieſe Reihe gehörige Alkohole wurden ſpäter als bei gewiſſen Zerſetzungen (des Ricinusöls, Bouis 1851) entſtehend oder in Fuſelölen vorkommend (Wurtz 1852, Chancel, Faget 1853) aufgefunden, doch ich kann auf die ſie betreffenden Arbeiten nicht weiter eingehen, auch nicht darauf, welche Arbeiten außer den durch Dumas und Peligot 1835 ausgeführten das bereits 1818 durch Chevreul beſchriebene und von ihm mit dem Weingeiſt verglichene Aethal als ein Glied jener Reihe anerkennen ließen und wie noch kohlenſtoffreichere Glieder derſelben aus Wachsarten (durch Brodie 1848) erhalten wurden. (Der Nachweis, daß in dieſelbe Reihe

gehörige isomere alkoholartige Substanzen existiren, fällt nicht mehr in die hier zu betrachtende Zeit.) — Aber auch außerhalb der jetzt besprochenen Reihe stehende Alkohole wurden bekannt. Der Darstellung solcher aus aldehydartigen Körpern, zunächst des Benzylalkohols (1853) wurde bereits S. 675 gedacht. Auf Grund der 1844 veröffentlichten Untersuchungen des Knoblauchöls durch Wertheim und des Senföls durch Will war in diesen Substanzen ein dem Aethyl sich ähnlich verhaltendes Radical: das Allyl angenommen worden; daß Verbindungen des letzteren von dem Glycerin aus bereitet werden können, zeigten Berthelot und Luca 1854, und sie selbst lehrten von da an wie auch Zinin 1855 und Cahours und Hofmann 1856 eine größere Zahl solcher Verbindungen kennen, unter welchen der Allylalkohol durch die letztgenannten Chemiker dargestellt wurde. — Die Bekanntschaft mit einer Reihe von Substanzen, die als mindestens den Alkoholen nahestehende zu betrachten seien aber auch die Eigenschaften von Säuren besitzen, eröffnete ein aus dem Steinkohlentheer abgeschiedener Körper, das Phenol; durch Runge wurde es 1834 unter der Bezeichnung Carbolsäure beschrieben, durch Laurent 1841 mit Erkenntniß der Identität mit der ersteren unter der Benennung Phenylhydrat, und bei der Untersuchung durch den letzteren Chemiker wurde es zum Ausgangspunkt für die Darstellung zahlreicher und wichtiger Derivate, welchen sich später durch die Arbeiten Anderer, namentlich die unter Williamson's Leitung 1854 ausgeführten noch mehrere zugesellten (das von Reichenbach 1832 aus Holztheer abgeschiedene Kreosot, welches seit Laurent's Untersuchung des Phenols als mit diesem in der Hauptsache identisch angesehen worden war, betrachtete als etwas wesentlich davon Verschiedenes Gorup-Besanez zuerst 1851).

Die verschiedenen Alkohole gaben das Material ab für die Darstellung einer großen Zahl anderer Verbindungen: solcher, deren Bildung unter tiefer eingreifender Zersetzung oder complicirterer Umwandelung des angewendeten Alkohols statt hat, und solcher, deren Zusammensetzung noch zu der des sie hervor-

bringenden Alkohols in einfacherer Beziehung ſteht. Von dem Weingeiſt aus ſtellten Soubeiran 1831 und Liebig 1832 die Subſtanz dar, welche Dumas 1834 bei richtigerer Erkenntniß der Zuſammenſetzung derſelben als Chloroform benannte. Aus dem Weingeiſt wurde auch erhalten 1832 durch Liebig das Chloral, deſſen Zuſammenſetzung gleichfalls durch Dumas 1834 feſtgeſtellt wurde, und das Acetal, welches bereits von Döbereiner unter den Oxydationsproducten des Weingeiſts neben Aldehyd (vgl. S. 689) wahrgenommen 1833 von Liebig genauer unterſchieden und 1835 unterſucht, übrigens ſeiner Zuſammenſetzung nach erſt durch Stas 1846 richtig erkannt wurde. Für frühe und oft ſchon vorgenommene Behandlungen des Weingeiſts mit anderen Körpern konnten ſpätere genauere Unterſuchungen doch noch die Auffindung bis dahin unbeachtet gebliebener Producte oder die Berichtigung älterer Angaben bringen; ſo z. B. die durch Debus über die Einwirkung der Salpeterſäure auf den Weingeiſt von 1856 an veröffentlichten in der Entdeckung der Glyoxylſäure und des Glyoxals. Für die verſchiedenen dem Weingeiſt ſich anreihenden Alkohole lernte man Umwandlungen, wie ſie zunächſt für den erſteren erkannt worden waren, ausführen: Oxydationen z. B. zu aldehydartigen Subſtanzen und zu Säuren (in letzterer Beziehung iſt noch des durch Dumas und Stas 1840 aufgefundenen Verfahrens, einen Alkohol durch Einwirkung von Kalihydrat bei höherer Temperatur in die entſprechende Säure überzuführen, zu gedenken); oder Körper darzuſtellen, welche zu den betreffenden Alkoholen in der nämlichen Beziehung ſtehen, wie der gewöhnliche Aether zu dem Weingeiſt (die verſchiedenen Anſichten über die Aetherbildung, zu welchen Mitſcherlich und Liebig 1834, Graham 1850 und Andere kamen, kann ich hier nicht beſprechen, und über das in dem letzteren Jahr in Betreff der Beziehungen zwiſchen den Aethern und den zugehörigen Alkoholen durch Williamſon Nachgewieſene berichte ich beſſer in dem folgenden Abſchnitt); oder durch Austretenlaſſen des ganzen Sauerſtoffgehaltes in der

Form von Wasser aus Alkoholen diese zu Kohlenwasserstoffen umzuwandeln (so z. B. stellten schon 1835 Dumas und Peligot aus dem Aethal das Ceten dar); oder durch Einführen eines Alkalimetalles an die Stelle von Wasserstoff in einem Alkohol Substanzen von so mächtigem Einwirkungsvermögen zu gewinnen, wie die von Liebig 1837 als aus Weingeist sich bildend erkannten. Wie aus dem Weingeist lernte man auch aus anderen Alkoholen Säuren von der Art der von Sertürner 1819 als aus Weingeist und Schwefelsäure sich zusammensetzend betrachteten und als Schwefelweinsäure bezeichneten darstellen (diese: die später als Aethylschwefelsäure benannte Säure untersuchten zunächst namentlich A. Vogel 1819, Hennell 1826, Serullas 1828; daß aus den durch Magnus 1833 und 1839, durch Regnault 1837 veröffentlichten Untersuchungen über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Weingeist und auf ölbildendes Gas die Kenntniß der als Aethionsäure, Isäthionsäure, Carbylsulfat bezeichneten Verbindungen hervorging, sei hier erwähnt), und denen dieser Säuren vergleichbare Verbindungen, welche zu anderen einfacheren Säuren in ähnlicher Beziehung stehen, wie jene zu der Schwefelsäure (über die früheren Wahrnehmungen der Existenz anderer Aethersäuren kann ich hier keine Angaben machen, aber erinnert möge doch daran werden, daß Pelouze 1833 die einer derartigen von der Phosphorsäure sich ableitenden, Mitscherlich 1834 die der Aethyloxalsäure, Dumas und Peligot 1840 die der Methyl- und der Aethylkohlensäure außer Zweifel setzten). Aus Zeise's 1822 begonnenen Untersuchungen, auf die bereits S. 443 Bezug zu nehmen war und welchen sich später die von Couerbe (1836), Desains (1847), Debus (von 1849 an) u. a. anschlossen, ging die Kenntniß der solchen Säuren sich an die Seite stellenden, von Zeise als Xanthogensäure benannten Säure und der von ihr sich ableitenden Körper hervor. Von den Alkoholen ausgehend lernte man ihnen vergleichbare aber an der Stelle des Sauerstoffs Schwefel enthaltende Verbindungen, nach dem

Muſter des von Zeiſe 1833 entdeckten Mercaptans und viele andere zu erhalten.

Unter den von den Alkoholen aus darzuſtellenden Verbindungen vergrößerte ſich ganz beſonders die Zahl der ſ. g. zuſammengeſetzten Aether (wie die Anſichten über die Beziehungen derſelben zu den Subſtanzen, aus welchen ſie ſich bilden, früher waren und berichtigt wurden, iſt bereits S. 552 f. beſprochen worden), und mannigfaltige Bildungsweiſen wurden für ſie zu der zuerſt in Anwendung gebrachten: direct eine Säure auf Alkohol einwirken zu laſſen, erkannt. Eingehender kann ich darüber hier nicht berichten, und auch was einzelne dahin gehörige Körper betrifft, habe ich mich auf wenige Angaben zu beſchränken. Zu den ſchon länger bekannten derartigen Verbindungen kamen neue ſauerſtofffreie (den Hydrothionäther ſtellte zuerſt Döbereiner 1831 dar und als Aethylſulfür unterſuchte ihn genauer Regnault 1839; die erſte entſprechende Cyanverbindung wurde durch Pelouze 1834 bekannt) und ſauerſtoffhaltige; unter den letzteren ſolche von unorganiſchen Säuren (der Salpeterſäure z. B., deren Methyläther durch Dumas und Peligot 1834, deren Aethyläther durch Millon 1843 dargeſtellt wurde; der Kohlenſäure, deren Aethyläther Ettling 1836 erhielt; der Borſäure und der Kieſelſäure durch Ebelmen von 1844 an), oder von Säuren, die als an der Grenze zwiſchen unorganiſchen und organiſchen ſtehend betrachtet worden waren (der Cyanſäure und der Cyanurſäure z. B.; an Wurtz' 1848 begonnene Arbeiten, welche auch ſo viele Umwandlungsproducte des cyanſauren Aethyls kennen lehrten, iſt hier zu erinnern), oder von Säuren von unbezweifelt organiſcher Natur, und Aether von dieſer Art wurden auch als natürlich vorkommende aufgefunden (das ſalicylſaure Methyl im Gaultheriaöl durch Cahours 1843). — Darauf, wie von 1837 an für ſauerſtoffhaltige und für ſauerſtofffreie Aether die Erſetzbarkeit darin enthaltenen Waſſerſtoffs durch Chlor und die dabei entſtehenden Producte, zunächſt durch die Unterſuchungen von Malaguti, Laurent, Reg-

nault erkannt wurden, komme ich hier nicht noch einmal zurück, und die S. 693 f. gemachten Angaben über die Darstellung von Alkoholen sich ableitender Verbindungen, welche im Vergleiche zu anderen an der Stelle von Sauerstoff in den letzteren Schwefel enthalten, kann ich auch hier nicht durch speciellere bezüglich solcher schwefelhaltiger Körper vervollständigen, die sich den s. g. zusammengesetzten Aethern zur Seite stellen.

Als den zuerst nur aus künstlicher Darstellung derselben bekannten s. g. zusammengesetzten Aethern analoge Verbindungen waren auch schon seit längerer Zeit gewisse natürlich vorkommende Körper betrachtet worden: die Fette durch Chevreul seit 1823 in der Weise, daß sie aus einer wasserfreien Säure und einer Substanz zusammengesetzt seien, welche bei der Ausscheidung unter Aufnahme von Wasser als Glycerin zum Vorschein komme; aber spät erst gelang die künstliche Darstellung auch solcher Körper (Pelouze und Gélis die des Butyrins 1843). Die Betrachtung des Glycerins als eines dem Weingeist zu vergleichenden Körpers wurde unterstützt durch die Darstellung zusammengesetzterer Säuren von dem ersteren aus, welche bereits länger bekannten von dem Weingeist sich ableitenden vergleichbar seien: so der von Pelouze erhaltenen Glycerinschwefelsäure (1836) und Glycerinphosphorsäure (1845). Die einzelnen vor 1853 über das Glycerin veröffentlichten Arbeiten, die bis dahin über seine Constitution und die Beziehung der mit Säuren in den Fetten vereinigten Substanz zu ihm aufgestellten Ansichten kann ich hier nicht besprechen, und einiges wichtigere seit 1853 über diesen Gegenstand Erforschte steht mit dem Aufkommen allgemeinerer Vorstellungen zu jener Zeit in so engem Zusammenhang, daß ich in dem folgenden Abschnitte darauf wie auf die Erkenntniß s. g. mehratomiger Alkohole überhaupt einzugehen habe.

Bis dahin muß ich auch die Berichterstattung darüber verschieben, wie die Isolirung der als Radicale in den s. g. einatomigen Alkoholen angenommenen Kohlenwasserstoffe realisirt

wurde. Aber einige Angaben über das Bekanntwerden von Körpern, welche aus diesen Radicalen und Metallen bestehen, haben hier ihre Stelle zu finden. Die später so zahlreich gewordene Reihe dieser Körper eröffnete das Kakodyl; Bunsen's Untersuchungen der Substanzen, welche sich als Verbindungen des als Kakodyl benannten Radicals auffassen ließen, und daß die Abscheidung des letzteren 1840 gelang, hatte ich bereits S. 624 zu besprechen; als aus Methyl und Arsen bestehend deutete diesen Körper zuerst Kolbe 1848. In dem folgenden Jahr entdeckte Frankland die Methyl- und die Aethylverbindung des Zinks (Genaueres über solche Verbindungen des Zinks theilte er von 1852 an mit) und sah er die Existenz ähnlicher Verbindungen noch anderer Metalle voraus. 1850 lehrten Löwig und Schweizer, daran anschließend 1851 und 1852 Landolt derartige Verbindungen des Antimons kennen; 1852 veröffentlichten Frankland, Cahours und Riche, Löwig unabhängig unter einander ihre Untersuchungen über die des Zinns, und der Letztere 1853 auch über die des Blei's ausgeführte (die Kenntniß der letzteren förderte dann wieder Buckton 1858); über die Verbindungen des Arsens gaben die von Landolt und von Cahours und Riche 1853 und 1854, die von Baeyer 1858 bekannt gemachten Arbeiten Aufschluß. Dem, was von 1852 an Frankland und Andere bezüglich der Existenz von Substanzen gefunden hatten, die als solche Verbindungen des Quecksilbers enthaltend anzusehen waren, fügte Buckton 1858 die Isolirung des Quecksilberäthyls und des Quecksilbermethyls hinzu, und in dem letzteren Jahre wurden auch Verbindungen von Alkoholradicalen mit Alkalimetallen durch Wanklyn bekannt. Einigen dieser aus Alkoholradicalen und Metallen bestehenden Verbindungen (nicht alle Arbeiten, nicht alle Forscher konnten hier namhaft gemacht werden, welchen die bis zu 1858 erworbene Kenntniß über dieselben zu verdanken war) ließen durch den Nachweis gewisser Aehnlichkeit in dem Vermögen, sich mit Anderem zu vereinigen, die durch Wöhler von 1851

an über das (von ihm 1840 dargestellte) Telluräthyl und 1853 über das (von Löwig 1836 erhaltene) Selenäthyl ausgeführten oder veranlaßten Untersuchungen auch diese Verbindungen an die Seite treten.

Die verschiedenen im Laufe der Zeit entdeckten Alkohole, namentlich die mit dem Weingeist sich in Eine Reihe stellenden gaben auch Ausgangspunkte ab für die Darstellung verschiedener Kohlenwasserstoffe, welche zu den betreffenden Alkoholen in derselben Beziehung stehen, wie das ölbildende Gas zu dem Weingeist. Von der Entdeckung dieses Gases und seiner Chlorverbindung war S. 303 die Rede gewesen, von der Erkenntniß der Zusammensetzung des ersteren S. 292 ff. und 531; bezüglich der Zusammensetzung der letzteren, des Aethylenchlorids bestätigten Dumas 1831 und Regnault 1835 die Richtigkeit der schon frühe für sie gemachten, nachher bestrittenen Annahme. Regnault lehrte damals auch die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dieser Verbindung kennen (vgl. S. 574), und 1838 die von ihr aus entstehenden Chlorsubstitutionsproducte, welche von so großer Bedeutung gewesen sind in der Entwickelung der Substitutions- und Typentheorie (vgl. S. 614) und zusammen mit den 1839 von demselben Forscher erhaltenen Substitutionsderivaten des Aethylchlorürs für die Erkenntniß wichtiger Isomerien (darüber hinaus, daß Wurtz 1857 und Geuther 1858 bei Behandlung des Aldehyds mit Phosphorsuperchlorid die mit dem Aethylenchlorid isomere, von dem Ersteren als Aethylidenchlorid benannte Substanz fanden, deren Identität mit dem ersten der durch Regnault aus Aethylchlorür erhaltenen Substitutionsderivate Beilstein 1859 nachwies, kann ich hier bezüglich des Bekanntwerdens mit isomeren Aethylen- und Aethylidenverbindungen keine Angaben machen). Solche Kohlenwasserstoffe, aus derartigen Alkoholen oder in anderer Art dargestellt, vergrößerten die Zahl der Verbindungen, für welche ersehen wurde, daß sie in dem Verhältnisse der Polymerie zu einander stehen (die Existenz metamerer Glieder dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen ergab sich erst nach

der Zeit, auf welche hier die Betrachtung zu beschränken ist); davon, daß für die Erkenntniß der Polymerie das Bekanntwerden eines zu dem ölbildenden Gas in diesem Verhältnisse stehenden Kohlenwasserstoffs von Wichtigkeit war: des von Faraday 1825 mit Bestimmtheit unterschiedenen, später als Butylen benannten, war schon S. 559 f. zu sprechen.

Unter den Producten, welche sich bei der Zersetzung von fettem Oel durch starke Hitze bilden, unterschied damals Faraday außerdem auch den, von Mitscherlich nach der Darstellung desselben aus Benzoësäure 1833 als Benzin bezeichneten und von da an eingehend untersuchten Kohlenwasserstoff (auch Peligot erhielt denselben bald nach Mitscherlich aus Benzoësäure): den Anfangspunkt einer wichtigen Reihe von Verbindungen, in die als zugehörige Glieder zunächst Gerhardt und Cahours 1840 die aus Cuminsäure dargestellte und als Cumen bezeichnete Substanz (sie war schon 1837 durch J. Pelletier unter den bei Destillation des Harzes der Seefichte entstehenden Producten unterschieden worden), 1841 die im Römisch-Kümmelöl enthaltene und als Cymen benannte treten ließen, welchen dann noch das (zuerst von Pelletier 1837 in der eben angegebenen Weise, nachher von Anderen aus anderen Körpern, u. a. aus dem Tolubalsam erhaltene und als Toluin bezeichnete) Toluol und das (von Cahours 1850 unter den Destillationsproducten des Holzes gefundene) Xylol angereiht wurden. Das Vorkommen verschiedener solcher Kohlenwasserstoffe in dem Steinkohlentheer erwies Mansfield 1848; die Synthese höherer Glieder der mit dem Benzol beginnenden Reihe von Kohlenwasserstoffen von diesem aus und die Erkenntniß der möglichen Isomerien gehört einer späteren als der hier zu betrachtenden Zeit an. — Unter den Producten der Destillation der Steinkohlen unterschied Garden 1820 die von Kidd 1821 ebenda gefundene und als Naphtalin benannte Substanz, welche später oft der Gegenstand chemischer Arbeiten war: u. A. 1826 für Faraday und von 1832 an für Laurent, welcher in den nachfolgenden Jahren viele der von dem Naphtalin

ſich ableitenden Subſtanzen entdeckt und unterſucht hat, die für die Ausbildung der Subſtitutionstheorie von beſonderer Wichtigkeit geweſen ſind (vgl. S. 605 f. und 614); für Kohlenwaſſerſtoffe gleichen Urſprungs fand Fritzſche 1857 die Befähigung, mit Pikrinſäure Verbindungen einzugehen. Als eines der Producte der trockenen Deſtillation von Körpern organiſchen Urſprungs unterſchied Reichenbach von 1830 an das als Paraffin bezeichnete, für welches erſt ſpät erkannt wurde, daß es aus verſchiedenen aber ähnlichen Kohlenwaſſerſtoffen gemengt iſt.

Eine Fülle iſomerer Verbindungen ergaben die über Terpentinöl (daß die Erkenntniß der Zuſammenſetzung desſelben von Bedeutung war für die Beurtheilung, was die organiſchen Verbindungen charakteriſire, hatte ich bereits S. 545 f. zu erwähnen) und ähnliche flüchtige Oele ausgeführten Unterſuchungen; wenige nur unter dieſen ſind genannt, wenn ich an die von Dumas 1832, von Blanchet und Sell 1833, von Soubeiran und Capitaine und von H. Sainte-Claire Deville 1839 und 1840, von Berthelot 1852 und in den nächſtfolgenden Jahren veröffentlichten erinnere, aber mehr von ihnen darf ich hier nicht aufzählen noch beſprechen, wie die Unterſcheidung einzelner Glieder dieſer Gruppe von Iſomeren bei genauerer Erforſchung der phyſikaliſchen Eigenſchaften derſelben und des chemiſchen Verhaltens (namentlich auch des gegen Chlorwaſſerſtoff; den ſ. g. künſtlichen Campher aus Terpentinöl hatte zuerſt Kindt 1803 erhalten) vorſchritt. — Für viele Kohlenwaſſerſtoffe konnte ich die Arbeiten, welche ſie zuerſt oder erheblich beſſer kennen lehrten, hier nicht namhaft machen, für mehrere in ſpäterer Zeit wichtig gewordene nicht darauf hinweiſen, welche Wahrnehmungen und Angaben bezüglich ihrer ſchon früher gemacht waren (für den durch Berthelot von 1859 an unterſuchten, als Acetylen bezeichneten z. B. bereits 1836 durch E. Davy, welcher ihn als Product der Einwirkung von kohlenſtoffhaltigem Kalium auf Waſſer erhalten hatte); aber es drängt, dieſe Ueberſicht ihrem Ende zuzuführen, welche ohnehin ſchon weit über das beabſichtigte Maß ausgedehnt geworden iſt und die auch nur an-

nähernd gleichförmig ausfallen zu lassen mir immer weniger gelingen will.

Des Bekanntwerdens mit einigen Classen organischer Verbindungen ist jedoch noch zu gedenken, zunächst des mit den organischen Basen. Die erste derselben wurde bei einer Untersuchung des Opiums durch Sertürner bereits 1805 aufgefunden und als eine ihrem Verhalten nach den Alkalien ähnliche Substanz erkannt; aber unberücksichtigt blieb zunächst, was er darüber angegeben hatte, und erst 1817 brachte er bei den Chemikern das Morphium zur Beachtung: die Pflanzenbase, welche die jetzt nur schwer zu übersehende Reihe in den nächstfolgenden Jahren und später dazu entdeckter ähnlicher Körper eröffnete. Man wird hier nicht eine Liste der einzelnen mit Angabe, von wem und wann sie entdeckt wurden, erwarten, aber auch nicht, daß die Namen J. Pelletier und Caventou hier unerwähnt bleiben: die Namen der Forscher, welche zunächst auf dem von Sertürner eröffneten Wege gemeinsam weiter vorschreitend eine größere Zahl von Pflanzenbasen, darunter 1818 das Strychnin, 1820 das Chinin und das Cinchonin kennen lehrten. Die Elementarzusammensetzung solcher Basen und ihrer Verbindungen zu bestimmen, war eine bald und oft in Angriff genommene Aufgabe; unter den früheren in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten gehören wohl die von Pelletier und Dumas 1823, von Liebig 1831, von Regnault 1838 veröffentlichten zu den bemerkenswertheren. Auf eine Vorstellung, welche man früher bezüglich der Constitution dieser Körper hatte: daß in den letzteren Ammoniak enthalten und der die basischen Eigenschaften bedingende Bestandtheil sei, war bereits S. 613 Bezug zu nehmen; aber diese Ansicht war keine allgemein getheilte, namentlich durch Liebig seit 1831 angezweifelt. Spät erst kam man zur Kenntniß solcher, unter Freiwerden sauerstoffreier Basen vor sich gehender Spaltungen, wie sie durch Gerhardt's Versuche über die Entstehung des Chinolins aus verschiedenen Pflanzenbasen 1842, durch Rochleder's Arbeiten über das Caffeïn 1849 und 1850, von dem letzteren Jahr an

durch mehrfache das Piperin betreffende Untersuchungen u. a. nachgewiesen wurden.

Als künstlich darstellbar und zwar aus Materialien, die nicht selbst schon mit basischen Eigenschaften begabt sind, waren indessen schon vorher organische Basen erkannt worden: von 1826 an, wo Unverdorben unter den Producten der trockenen Destillation thierischer Substanzen und des Indigo's eigenthümliche derartige Basen auffand. — Unter diesen Producten des Indigo's unterschied Unverdorben damals eine als Krystallin bezeichnete Base, und unter den von ihm in dem Steinkohlentheer gefundenen Runge 1834 eine ähnliche als Kyanol benannte; auf die Identität des von Fritzsche 1840 in etwas anderer Weise aus Indigo erhaltenen Anilins mit dem Krystallin machte Erdmann sofort aufmerksam, und Fritzsche nach der Darstellung des s. g. Benzidams aus Nitrobenzol durch Zinin 1842 (vgl. S. 674) auf die Identität dieser Base mit dem Anilin. Daß auch das Kyanol mit den zuletzt genannten Körpern identisch ist, stellte A. W. Hofmann 1843 fest, und mit diesem Jahre begann für diesen Forscher die ausdauernd fortgesetzte Beschäftigung mit dem Anilin, die Entdeckung und Untersuchung zahlreichster Derivate desselben. Eingehender kann ich das Vorschreiten dieser Untersuchungen hier nicht verfolgen, welche für die reine Chemie von so hoher Wichtigkeit geworden sind (an Das, was sie 1845 für die Befestigung der Substitutionstheorie brachten, hatte ich S. 623 zu erinnern; Anderes wird in dem folgenden Abschnitt in Betracht kommen), specieller auch nicht die von anderen Chemikern ausgeführten Arbeiten besprechen, welche in der nämlichen Richtung vorzugsweise Erhebliches ergaben: zu bereits bekannten von dem Ammoniak sich ableitenden Verbindungen vergleichbare dem Anilin entstammende kennen lehrten (als den Amiden und Aminsäuren vergleichbare z. B. Gerhardt's 1845 begonnene Arbeiten die Anilide, die von Gerhardt und Laurent 1848 veröffentlichten die Anilsäuren) oder die Existenz isomerer Körper außer Zweifel stellten, deren genügende Deutung späterer Zeit vorbehalten

blieb (daß z. B. zu dem durch Hofmann und Muspratt 1845 dargeſtellten Nitranilin, welches das erſte Beiſpiel eines baſiſchen Nitro-Subſtitutionsderivates abgab, Arppe 1854 ein iſomeres erhielt) u. ſ. w. Und noch weniger darf ich dann dabei verweilen, über die Entwickelung der Anwendung von Anilinderivaten in der Technik zu berichten: welche frühere Wahrnehmungen über die Bildung von Farbſtoffen von dem Anilin aus ſchon in der hier zu betrachtenden Zeit gemacht waren und wie die Darſtellung ſolcher Farbſtoffe gegen das Ende dieſer Zeit die Bedeutung zu gewinnen begann, zu welcher ſie bald gelangte.

Mit dem Anilin, mit den in gleicher Weiſe aus den Nitro-Subſtitutionsproducten anderer Kohlenwaſſerſtoffe als dem Benzol abzuleitenden Baſen wurden künſtliche organiſche Baſen bekannt, die — im Gegenſatze zu den zuerſt entdeckten ſ. g. Pflanzen-Alkaloïden — auch flüchtige ſind. Flüchtige Baſen, welche die Natur ſich bilden läßt, waren übrigens auch bereits gefunden: als die erſte derſelben das Coniin durch Geiger 1831. Raſcher als die Zahl der letzteren wuchs jedoch die der künſtlich darzuſtellenden. Was Unverdorben (vgl. S. 701) 1826 namentlich in Beziehung auf eine als Odorin benannte in dem flüchtigen Thieröl vorkommende Baſe erkannt hatte, fand beträchtlichſte Erweiterung durch Anderſon's 1846 begonnene Unterſuchungen, die dann eine größere Anzahl von Baſen verſchiedener Reihen als aus dieſem Rohmaterial zu gewinnende nachwieſen. Dieſe Unterſuchungen, dann die von 1855 an durch C. G. Williams ausgeführten trugen auch weſentlich zu der Kenntniß der bei der Deſtillation von Steinkohlen entſtehenden verſchiedenartigen Baſen bei; auch des Letzteren 1854 veröffentlichter Arbeit über die in den Deſtillationsproducten bituminöſer Schiefer enthaltenen Baſen mag hier gedacht werden.

Aber mehr darf ich hier wiederum nicht bringen bezüglich des Bekanntwerdens mit dem Vorkommen, mit der Bildungsweiſe von Gliedern der uns jetzt beſchäftigenden Claſſe organiſcher Verbindungen, und Nichts über die Erkenntniß der Beziehungen

zwischen den in so verschiedenen Weisen erhaltenen basischen Substanzen, über die Gewinnung solcher mittelst anderer Processe, als der hier in Erinnerung gebrachten: über die Auffindung so mannigfaltiger Verfahren welche außerdem für die künstliche Darstellung organischer Basen in Anwendung gekommen sind. Wie die s. g. substituirten Ammoniake durch Wurtz und durch Hofmann 1849 entdeckt und auch länger bereits bekannte Basen als diesen zugehörig gedeutet wurden, werde ich in dem folgenden Abschnitte zu besprechen haben, um der Tragweite willen, welche dieser Vermehrung des chemischen Wissens für die Erfassung allgemeinerer Ansichten zukam; Dem, was wir Hofmann bezüglich der Bekanntschaft mit den verschiedenen Arten s. g. substituirter Ammoniake verdanken, fügte Derselbe 1851 auch die mit den künstlich dargestellten s. g. Ammoniumbasen hinzu, und die 1858 von ihm gegebene Deutung gewisser schon vorher (zuerst durch Cloëz 1853 als Producte der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlor- oder Bromverbindung des Aethylens) bekannt gewordener Basen als Diamine befestigte er durch die von da an ausgeführten Arbeiten, welche diese Art organischer Basen bei den Chemikern zur Anerkennung brachten. In dem folgenden Abschnitte habe ich auch Bezug zu nehmen auf die durch P. Thenard 1845 eingeleitete Bekanntschaft mit Basen, welche keinen Stickstoff aber dafür Phosphor enthalten; hier ist zu erinnern an die durch Cahours und Hofmann von 1855 an über solche Verbindungen veröffentlichten Untersuchungen, welche über die ersteren umfassendere Auskunft gaben.

Mehr noch, als es bei den der vorliegenden Arbeit gezogenen Grenzen für viele Theile dieser Uebersicht zu rügen ist, würde ich das Zulässige überschreitend in die Angabe von Einzelheiten hineingerathen, wollte ich darüber berichten, wie in der hier zu betrachtenden Zeit verschiedene Zuckerarten, dem Stärkmehl nahe stehende Naturproducte und andere sich anreihende, unter sich ähnliche Körper unterschieden worden sind, wie von ihnen, von der Cellulose u. a. aus eine große Zahl von Derivaten dargestellt worden ist, und wie auch die, solche Verbind-

ungen umfaſſende Abtheilung des chemiſchen Wiſſens beträchtlichſte Erweiterung erfuhr; dabei verweilen darf ich nicht, welche Wichtigkeit auch vielem jene Subſtanzen Betreffenden zukommt und gäbe es ſelbſt noch mehrere von ihnen aus erhaltene Präparate, die ſo viel Aufſehen erregten, wie das Pyroxylin, welches Schönbein 1845 entdeckte und deſſen Bereitung 1846 auch Böttger und Otto auffanden. — Dasſelbe gilt für andere Abtheilungen der organiſchen Chemie, in welche die der letzteren angehörigen Verbindungen außer auf Grund des chemiſchen Charakters auch auf andere Eigenſchaften, das Vorkommen und die Verwendbarkeit hin zu ordnen ſich von früher her ſo hartnäckig erhalten hat. Es gilt u. A. für die Farbſtoffe, wie wichtig auch die ſie betreffenden und von ihnen ausgehenden Unterſuchungen für die Ausbildung der Chemie geworden ſind. Aber wie wäre es möglich, hier zuſammenzuſtellen, was zu den Arbeiten von Chevreul (1807 und 1808), von Crum (1823), von Berzelius (1826), von Dumas (ſchon 1822, namentlich 1833 und 1836) über die Natur und die Abkömmlinge des Indigo's die von Erdmann (von 1839 an) und die von Laurent (ſeit 1840) an Reichthum der Kenntniſſe über Verbindungen, die von dieſer Subſtanz ſich ableiten, hinzugefügt haben, oder auch nur ſo wie eben die wichtigeren unter den bezüglich der Krapp-Farbſtoffe (von welchen das Alizarin durch Colin und Robiquet 1826 iſolirt wurde) ausgeführten Unterſuchungen zu nennen, oder aus der größeren Zahl von Arbeiten, welche die aus Flechten zu erhaltenden Farbſtoffe zum Gegenſtande hatten, außer den durch Robiquet (er lehrte 1829 das Orcin und das Orceïn kennen), durch Kane (1840), durch Stenhouſe (1848 und 1849) veröffentlichten noch aller derjenigen zu gedenken, die weſentlich zu der Erforſchung der Bildung und der Natur dieſer Farbſtoffe beigetragen haben; der Erfolg eines ſolchen Verſuches würde nothwendig ein ganz ungenügender ſein, wenn nicht in einer für hier allzu weitläufigen Weiſe die Fortſchritte, welche jede ſpätere Unterſuchung im Vergleiche zu den früheren brachte, mindeſtens angedeutet wären.

Wo es so schwer fällt, sich der Angabe von Einzelheiten zu enthalten, und das weitere Eingehen auf solche doch unzulässig ist, stehe ich besser davon ab, die hier versuchte Uebersicht einiger wichtigeren Fortschritte der Chemie bis um 1858 vervollständigen zu wollen. Was ihr, so wie sie hier vorliegt, fehlt und daß ihr namentlich Vollständigkeit und Gleichmäßigkeit abgehen, ist mir selbst wohl ersichtlich; aber ich will bei nochmaliger Hervorhebung der Schwierigkeiten, die ihr mit Recht vorzuwerfenden Mängel zu vermeiden, nicht verweilen.

Die vorstehende Uebersicht erstreckte sich, wenn gleich zwischendurch auf theoretische Lehren Bezug zu nehmen war, überwiegend auf solche Erweiterungen des chemischen Wissens, welche direct aus experimentalen Forschungen hervorgingen. Allgemeinere Ansichten, welche früher über die Constitution hier erwähnter Körper aufgestellt wurden und zu Anerkennung kamen, sind bereits in vorhergehenden Abschnitten besprochen worden, und das da darüber Mitgetheilte findet theilweise durch das in diese Uebersicht Aufgenommene Ergänzung, ohne daß jedoch über alle in dieser Beziehung vorgebrachten Betrachtungen, welche den bereits ausführlicher erörterten nachfolgten, hier hätte berichtet werden können. Vollständig kann Dieses auch jetzt nicht geschehen. Vollständigkeit kann ich weder anstreben in dem Eingehen darauf, wie an ältere Vorstellungen erinnernde über die Constitution der organischen Verbindungen in späterer Zeit wieder versucht wurden (an die S. 550 f. besprochenen erinnernde z. B. noch 1839 durch Persoz), noch in speciellerer Verfolgung, welche Vergleichungen zwischen verschiedenen Körpern beachtungswerthe Beziehungen für dieselben ersehen ließen (Vergleichungen zwischen schwefelfreien und schwefelhaltigen Verbindungen z. B. in anderer Art, als zunächst innerhalb der unorganischen Chemie durch Nebeneinanderstellung von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen geschehen war: innerhalb der organischen Chemie nämlich auch in der durch Mitscherlich 1833 angebahnten, durch Gerhardt und Chancel 1852, durch Kolbe namentlich

1860 weiter entwickelten Weise, gewisse Verbindungen als in derselben Beziehung zu der Kohlensäure wie andere zu der Schwefelsäure stehend zu betrachten). Vieler solcher Ansichten kann ich, wo sie überhaupt in dem Folgenden Erwähnung finden, nur im Vorbeigehen gedenken; für ausführlichere Darlegung muß ich mich auf die Lehren beschränken, welche nach der Aufstellung der Radical- und dann der Substitutions- und älteren Typentheorie von ganz besonderem Einfluß auf die Meinungen der Chemiker waren, und auf die Heranbildung der Vorstellungen, die in unserer Zeit vorzugsweise Geltung haben.

Heranbildung der neueren Lehren über die chemische Constitution der Körper.

Ich habe in einem früheren Abschnitt (S. 582—631) darüber berichtet, wie um 1840 die vorher bezüglich der Constitution der unorganischen Verbindungen geltenden Ansichten und die in Uebereinstimmung mit denselben für die organischen Verbindungen entwickelte Radicaltheorie bestritten wurden. An das bis dahin Dargelegte haben wir hier wieder anzuknüpfen.

Bei einem Einverständnisse der Chemiker darüber, wie die Constitution der unorganischen Verbindungen aufzufassen sei, bei der Anerkennung, daß die organischen Verbindungen als in derselben Weise, wie die unorganischen, constituirt zu betrachten seien, namentlich in den ersteren jedoch Atomgruppen, zusammengesetzte Radicale in ebensolcher Weise in die Zusammensetzung eingehen, wie elementare Atome in die der letzteren, — unter diesen Voraussetzungen war eine, der der unorganischen Verbindungen entsprechende Betrachtung und Classification auch der organischen zu erwarten gewesen, und daß dieses Ziel ein mit der Zeit erreichbares sein werde, hatten die Vertreter der Radicaltheorie bei der, S. 564 ff. besprochenen Entwickelung derselben gehofft, wenn auch zunächst nur für einen verhältnißmäßig kleinen Theil der organischen Verbindungen es als ermittelbar erschien, welche Radicale in ihnen anzunehmen seien, und selbst hier verschiedene Annahmen in dieser Beziehung sich

gegenüberstanden. Abgesehen davon, daß auch für die unorganischen Verbindungen die älteren Lehren über die näheren Bestandtheile derselben in Zweifel gezogen wurden, war der Radicaltheorie, so wie diese zuerst erfaßt und vorgebracht war, das bezüglich der Substitution Erkannte entgegengetreten, und auf das Letztere die Darlegung der Beziehungen der verschiedenen Verbindungen und namentlich der organischen, die Classification derselben zu gründen, wurde angestrebt. Für Diejenigen, welche in der von der Radicaltheorie eingeschlagenen Richtung zu beharren für das Richtige hielten, wurde eine Berücksichtigung Dessen, was Substitutionsvorgänge lehren, nothwendig; Diejenigen, welche der Radicaltheorie bestritten, daß sie in der für sie versuchten Weise eine Grundlage für die Betrachtung der organischen Verbindungen abzugeben vermöge, mußten andererseits zugestehen, daß Atomgruppen an die Stelle von einfachen Atomen in Verbindungen eintreten, daß sie für den Aufbau von Verbindungen wie einfache Atome wirken können. Dem, was hierüber für die Cyanverbindungen als bewiesen, für die Ammoniumverbindungen als wahrscheinlich anzusehen war, fügte sich jetzt namentlich noch Solches hinzu, was die Untersuchungen über die Einwirkung gewisser unorganischer Säuren auf organische Substanzen ergaben: Untersuchungen wie die von Mitscherlich 1833 mit der Erforschung der Einwirkung der Salpetersäure, der Schwefelsäure auf das Benzol begonnenen, welche diesen Chemiker 1834 urtheilen ließen, daß in solchen Fällen unter Vereinigung von Wasserstoff aus der organischen Substanz und von Sauerstoff aus der angewendeten Säure zu austretendem Wasser das in beiden Körpern außerdem Enthaltene sich zu einer besonders innigen Verbindung vereinige; wenn solche Verbindungen zunächst noch meistens als aus einem organischen Oxyd und einer Säure des Stickstoffs oder des Schwefels bestehend angesehen wurden, so kam doch bald, von 1839 an, zunächst durch Dumas und durch Gerhardt, auch eine andere Vorstellung in Anwendung: die, daß in jenen Verbindungen Wasserstoff durch Untersalpetersäure oder schweflige

Säure, oder doch durch Atomgruppen von der Zuſammenſetzung dieſer Säuren ſubſtituirt ſei, und die Zahl der bekannten Fälle, in welchen dieſe Betrachtungsweiſe ſich als eine mit dem ſonſt bezüglich der Subſtitutionen Erkannten in Einklang ſtehend erwies, wuchs nun raſch. Daß zuſammengeſetzte Körper exiſtiren, welche ſich nach Art der einfachen verhalten und namentlich wie dieſe Waſſerſtoff in Verbindungen nach dem Aequivalentverhältniſſe erſetzen können, wurde nicht nur von den Vertretern der Radicaltheorie ſondern auch von den Vertretern der Subſtitutionstheorie und der in Anknüpfung an dieſe verſuchten Syſteme angenommen; aber darüber, in welchem Umfange man ſolche Annahmen machen dürfe, gingen die Anſichten der verſchiedenen Chemiker ſehr auseinander.

Bei der Darlegung der Typentheorie 1840 erkannte auch Dumas es noch an, daß Atomgruppen ſich wie elementare Atome verhalten können (vgl. S. 618), und Zugehörigkeit an denſelben Typus nahm er da auch für ſolche Verbindungen an, deren eine ein zuſammengeſetztes Radical (Ammonium z. B.) an der Stelle eines Elementes (Kalium) in der anderen enthalte. Aber es blieb, bei den da gegen die bisherige Vorſtellung von zuſammengeſetzten Radicalen erhobenen Bedenken, zweifelhaft, wann man für die Claſſification nach Typen — wo die Zahl der zu einem Atom der Verbindung zuſammengetretenen einfachen oder ſich ſo wie einfache verhaltenden Atome in Betracht kam — mehrere elementare Atome als zuſammen für Ein elementares zählend anzuſehen habe, und es hatte dieſe Unſicherheit gewiß Antheil daran, daß die, immer nur an wenigen Beiſpielen erläuterte Auffaſſung gewiſſer Verbindungen als demſelben moleculären oder chemiſchen Typus zugehöriger Körper niemals in ausgedehnterer Weiſe, zum Ordnen wenigſtens des größeren Theiles der verſchiedenen Verbindungen, verſucht wurde; als verſchiedenen Typen zugehörig wären zudem ſolche Körper — die verſchiedenen Alkohole z. B., die ihnen entſprechenden Säuren u. a. — zu betrachten geweſen, die eine große Analogie des Verhaltens zeigen und für welche Dies

auch in der früheren Anſchauung derſelben als analoger Verbindungen ähnlicher, wenn auch verſchieden zuſammengeſetzter Radicale Ausdruck gefunden hatte. — Die Vortheile dieſer Anſchauungsweiſe mit Dem, was die Subſtitutionslehre an Abänderung derſelben nöthig gemacht habe, zu vereinigen ſuchte Laurent's Theorie der organiſchen Verbindungen in der Beziehung der letzteren auf wirklich exiſtirende oder doch als exiſtenzfähig vorauszuſehende Kohlenwaſſerſtoffe in der S. 610 f. beſprochenen Weiſe, wobei ein analoges Verhalten verſchieden zuſammengeſetzter Kohlenwaſſerſtoffe hinſichtlich der für ſie möglichen Veränderungen und des Ueberganges in andere, von ihnen ſich ableitende und ſelbſt wieder analoge Verbindungen angenommen wurde, wie auch bald, daß eine beſchränkte Anzahl von einfacher zuſammengeſetzten Atomgruppen Waſſerſtoff in dem ſ. g. Fundamental-Radical oder Stammkern erſetzen könne. Zuſtimmung einer größeren Zahl von Chemikern fand indeſſen auch dieſe Theorie nicht, an welche ſich dafür, daß die verſchiedenartigen organiſchen Subſtanzen ihr gemäß claſſificirt werden können, noch die S. 620 erwähnte, bald auch weiter ausgebildete von den gepaarten Verbindungen anſchloß; wie jene Theorie in der erſten Zeit nach der Aufſtellung derſelben von Vertretern der älteren Richtung beurtheilt wurde, war S. 611 anzugeben; was von ihr in Dumas' Typentheorie Verwerthung fand, ließ in der hier ihm gegebenen Darlegung mehr von der urſprünglichen Auffaſſung Laurent's wegſehen als daß es auf ſie hingewieſen hätte; noch nachdem L. Gmelin bei der letzten von ihm bearbeiteten Auflage ſeines Handbuches der Chemie (deſſen die organiſche Chemie umfaſſende Abtheilung von 1847 an veröffentlicht wurde) die Kerntheorie Laurent's dazu, die organiſchen Verbindungen einzutheilen und zu ordnen, als die geeignetſte befunden und benutzt hatte, wurde dieſelbe doch nur verhältnißmäßig wenigen Chemikern zu einer vertrauten, mit gleicher Ueberzeugung angenommene Lehre.

Wenn hier von Vertretern der Subſtitutionstheorie das Vorhandenſein von Atomgruppen, welche ſich einfachen Atomen

ähnlich verhalten, zugeſtanden wurde, ſo blieb doch auf jener Seite beſtritten, daß ſolche zuſammengeſetzte Radicale, wie ſie die Radicaltheorie vorher vielfach angenommen hatte: das Acetyl, das Aethyl u. ſ. w. in Verbindungen als abgeſchloſſene Theile der letzteren wirklich vorhanden ſeien. Unter Beibehaltung der Vorſtellung, daß Radicale in dieſem Sinn exiſtiren, hatte Berzelius ſeine früheren Annahmen darüber, welche Atomgruppen als ſolche Radicale in gewiſſen Verbindungen enthalten ſeien, fallen gelaſſen: die (waſſerfrei gedachte) Eſſigſäure z. B. nicht mehr als eine Sauerſtoffverbindung des Acetyls, als $(C^4H^3)O^3$ gedeutet, ſondern als eine Sauerſtoffverbindung des Kohlenſtoffs mit welcher ein Kohlenwaſſerſtoff gepaart ſei, als Methyl-Oxalſäure $C^2H^3.C^2O^3$ (vgl. S. 622). Von Dem, was die frühere Radicaltheorie an Einfachheit, an Ueberſichtlichkeit der Betrachtungsweiſe gewährt hatte, war damit viel verloren gegangen; Dies unter Beibehaltung der Grundbegriffe jener Theorie wieder zu gewinnen und dabei dem bezüglich der Subſtitutionen Erkannten Rechnung zu tragen wurde auch verſucht, ſo namentlich 1850*) in Kolbe's Annahme gepaarter Radicale. Wiederum wurde hier die Eſſigſäure als aus Sauerſtoff O^3 einerſeits und dem damit Vereinigten, C^4H^3, als dem zweiten näheren Beſtandtheil andererſeits zuſammengeſetzt aufgefaßt, dieſer, das ſ. g. Acetyl aber als aus Methyl C^2H^3 und Kohlenſtoff C^2 gepaart, ſo daß der letztere ausſchließlich den Angriffspunkt für die Verwandtſchaftskräfte des Sauerſtoffs, des Chlors u. ſ. w. biete; in entſprechender Weiſe wurde für andere, der Eſſigſäure analog ſich verhaltende Verbindungen die Zuſammenſetzung der in ihnen anzunehmenden Radicale aufgefaßt, für die gepaarten Radicale Subſtituirbarkeit des in dem Paarling, für die als nicht gepaart angeſehenen (die Alkohol-) Radicale Subſtituirbarkeit des in ihnen enthaltenen Waſſerſtoffs durch Chlor u. a. als möglich anerkannt, und die auf Grund ſolcher Annahmen und der Er-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXV, S. 211, Bd. LXXVI, S. 1.

wägung, welche so construirte Radicale in verschiedenen Substanzen vorauszusetzen seien, erzielte übersichtlichere Betrachtung einer großen Anzahl von Verbindungen dadurch noch erweitert, daß dem Schwefel eine ähnliche Befähigung wie dem Kohlenstoff: durch Vereinigung mit Paarlingen zusammengesetzte Radicale zu bilden, zugesprochen wurde.

Aber auch dieser Versuch, die Radicaltheorie in einer, möglichst an die früheren Vorstellungen noch anschließenden Weise aufrecht zu halten, fand die Zustimmung der Chemiker im Allgemeinen nicht. Der Glaube an die Existenz solcher zusammengesetzter Radicale, wie sie früher und da noch angenommen wurden, als abgeschlossener Bestandtheile von Verbindungen war erschüttert. Da, wo ein Theil einer Verbindung bei der Einwirkung derselben auf eine andere in diese, ein Element — Wasserstoff z. B. — in ihr ersetzend, eintritt, sahen damals schon Viele auch in solchen Fällen, wo vorher das Eintretende als einen besonderen Bestandtheil in der neu entstehenden Verbindung abgebend, als in der Form eines zusammengesetzten Radicals in ihr existirend betrachtet worden war, nur noch die Bildung einer Verbindung durch Vereinigung der beiden, bei der Einwirkung zweier Substanzen unter Ausscheidung gewisser Theile derselben (von Wasserstoff aus der einen und Sauerstoff aus der anderen in der Form von Wasser z. B.) übrig bleibenden Theile zu einem neuen, in sich ganz zusammenhängenden und nicht so, wie Dies früher gedacht worden war, gegliederten Körper; was in die Zusammensetzung des entstehenden Körpers als ein solcher übrig bleibender Theil einer Substanz (le reste oder le restant, wie Gerhardt zuerst, 1839 (vgl. S. 620), Das bezeichnet hatte, was später bei der weiteren Ausbildung der uns hier beschäftigenden Betrachtung von ihm als résidu, im Deutschen gewöhnlich als Rest benannt wurde) eingeht, konnte die Zusammensetzung eines bisher angenommenen Radicals besitzen, wurde aber nicht mehr in dem früheren Sinn eines solchen aufgefaßt, und je nach verschiedenen Bildungs-

weiſen derſelben Verbindung war dieſe als durch die Vereinigung verſchiedener Reſte entſtanden anzuſehen. — Mit der zunehmenden Anzweifelung der realen Exiſtenz ſolcher Radicale verband ſich der Zweifel daran, ob man überhaupt bezüglich der Anordnung der elementaren Atome in einem kleinſten Theilchen einer Verbindung Etwas erforſchen könne, ob man bezüglich der in einer etwas complicirter zuſammengeſetzten Verbindung enthaltenen näheren Beſtandtheile Etwas angeben, ob man überhaupt ſolche Beſtandtheile in einer derartigen Verbindung annehmen dürfe. Jetzt bildete ſich zu einer mit größerer Beſtimmtheit vorgebrachten, mit mehr Nachdruck vertretenen Lehre Das aus, was ſchon vor und bald nach 1830 (vgl. S. 589) von Einigen behauptet worden war, was Baudrimont 1838*) als das Richtigere vertheidigt hatte: daß man ternäre Verbindungen (das ſ. g. Schwefelſäurehydrat z. B.) nicht als aus näheren Beſtandtheilen (waſſerfreier Säure und Waſſer) zuſammengeſetzt ſondern einfach durch die Angabe der Art und Zahl der darin enthaltenen elementaren Atome zu formuliren habe, was Dumas 1840 (vgl. S. 619) in der Auffaſſung, die kleinſten Theilchen von Verbindungen ſeien in ſich geſchloſſene Ganze ohne ſolche binäre Gliederung, wie ſie der electrochemiſchen Theorie gemäß angenommen werde, der letzteren gegenüber geſtellt hatte. Der dualiſtiſchen Betrachtungsweiſe trat jetzt die unitariſche entſchiedener entgegen. Bald urtheilten Mehrere, Gerhardt voran, daß die Annahme, jede Verbindung füge ſich aus zwei Beſtandtheilen zuſammen, eine irrige, daß die Vorſtellung beſtimmter näherer Beſtandtheile in complicirter zuſammengeſetzten Verbindungen eine unbegründete, mindeſtens eine nicht zu beweiſende noch durchzuführende ſei. Daß er Baudrimont's Anſicht bis zu einem gewiſſen Grade theile, erklärte Gerhardt 1844 in der Einleitung zu ſeinem Précis de chimie organique, und ſeine Zuſtimmung zu der, die dualiſtiſche Betrachtungsweiſe beſtreitenden Auffaſſung, jede

*) Introduction à l'étude de la chimie par la théorie atomique.

Verbindung sei ein Ganzes, eine Vereinigung von elementaren Theilchen, unter denen eines oder mehrere durch andere ersetzt werden können, ohne daß die Natur des ganzen Systemes dadurch verändert werde. Das neue System, welches zu Anerkennung zu bringen er bestrebt sei, charakterisirte er 1848 in dem Vorwort zu seiner Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire dahin, daß nach denselben alle Körper als aus Molecülen bestehend betrachtet werden, die in sich geeinte seien, mit einer Anordnung der darin enthaltenen elementaren Atome, welche eine bestimmte sei aber nicht in absoluter sondern nur in relativer Weise (als eine ähnliche in gewissen Verbindungen nach dem übereinstimmenden Verhalten der letzteren) erkannt werden könne.

In ausgesprochenstem Contraste dazu, wie man während längerer Zeit die näheren Bestandtheile gewisser complicirter zusammengesetzter Verbindungen zu kennen, oder doch wenigstens auf diese Erkenntniß hinarbeiten zu sollen glaubte, beurtheilten es nun hervorragende Förderer unserer Wissenschaft als das Richtigere, von Solchem, was doch nur zu Fictivem führe, ganz abzusehen, den Verbindungen die Formeln beizulegen, welche die Zusammensetzung der kleinsten Theilchen aus elementaren Atomen angeben ohne die Art der Gruppirung der letzteren ausdrücken zu wollen, und bei der Darlegung der Bildung, der Zersetzung von Verbindungen nur die factischen Beziehungen zwischen den dabei in Betracht kommenden Substanzen hervortreten zu lassen. An die Stelle des früheren Strebens, die rationellen Formeln der Verbindungen aufzusuchen und von ihnen für die Erklärung der chemischen Vorgänge Gebrauch zu machen, trat jetzt wieder zunehmende Benutzung der empirischen Formeln. Für die Hervorhebung des Gemeinsamen bei Veränderungen analoger Substanzen unter denselben Umständen diente dann bald der häufigere Gebrauch allgemeiner Formeln, $C^mH^nO^c$ z. B., wo neben der Angabe gewisser numerischer Beziehungen zwischen den Atomanzahlen der einzelnen Elemente die der statthabenden Abänderung der Zusammensetzung in einer,

die Einzelfälle zuſammenfaſſenden Weiſe möglich war, und für die Verdeutlichung mehrfach in derſelben Art ſtatthabender Vorgänge die Anwendung allgemeiner, ſchematiſcher Gleichungen: der Gebrauch von Formeln und Gleichungen, deren Benutzung Laurent und Gerhardt zunächſt den Vorwurf zuzog, chemiſche Algebra zu treiben; eine Ueberſicht über die Zuſammenſetzung analoger Verbindungen und die der bei gleicher Veränderung derſelben reſultirenden wiederum analogen Körper ſollten die Formeln gewähren, welche Laurent 1845 als ſ. g. ſynoptiſche vorſchlug, und die Beziehungen zwiſchen Verbindungen und den Subſtanzen, aus welchen ſie ſich bilden oder in die ſie ſich zerſetzen, ſollten die eben ſo bezeichneten Formeln, welche Gerhardt und Chancel 1851 empfahlen, ſofort erſehen laſſen.

Selbſt für die unorganiſche Chemie, in welcher die ſo lange herrſchend geweſenen Vorſtellungen über die näheren Beſtandtheile der Verbindungen ſich mindeſtens conventionelle Geltung und vorzugsweiſe Anwendung bei der Angabe der Zuſammenſetzung länger bewahrten, wurde verſucht, in ſolcher Weiſe das ihr Zugehörige ohne Zuziehung von Hypotheſen bezüglich der rationellen Conſtitution der Verbindungen darzulegen; ſo von Gerhardt, unter Vereinigung der ſonſt als unorganiſche und organiſche Chemie geſchiedenen Abtheilungen in Ein Ganzes, 1848 in ſeiner vorhin (S. 714) erwähnten Introduction à l'étude de la chimie. In der organiſchen Chemie hatte der öftere Wechſel der Anſichten über die Conſtitution derſelben Verbindungen den Widerſtand gegen die Anwendung empiriſcher oder unitariſcher Formeln kleiner ſein laſſen; was aber bisher an Betrachtungsweiſen für hierher gehörige Verbindungen, von Claſſificationsverſuchen, von Schreibarten für die Formeln in Anwendung gebracht worden war, blieb immer noch in Gebrauch. Dieſen Claſſificationsverſuchen geſellte ſich aber nun noch einer, der Losſagung von den Hypotheſen bezüglich der rationellen Conſtitution der Verbindungen entſprechender und doch dem chemiſchen Verhalten derſelben Rechnung tragender hinzu: die

Classification nach Reihen. In Reihen ordnete die organischen Verbindungen Laurent bereits 1836, bei der ersten Darlegung seiner Kerntheorie, wo er in dieselbe Reihe alle die Stammkerne stellte, in welchen das Verhältniß der Kohlenstoff- und der Wasserstoffatome das nämliche ist, in Unterabtheilungen Einer Reihe — in der Folge, wie die Anzahlen dieser elementaren Atome in einem kleinsten Theilchen des Stammkernes abnehmen — jeden Stammkern, die aus ihm durch Substitution entstehenden Kerne und die von den Kernen durch Anlagerung von Anderem sich ableitenden Verbindungen; in abgeänderter Weise, nach der steigenden Anzahl der Kohlenstoffatome in den Kernen, stellte er später — namentlich 1844 — die Reihen der von den letzteren abzuleitenden Verbindungen zusammen, und damit, wie eine solche Art der Classification nach Reihen am Zweckmäßigsten einzurichten sei, war er noch bei der Abfassung seines letzten Werkes, der Méthode de chimie beschäftigt. Wir verweilen bei diesen Versuchen, bei der Nomenclatur der verschiedenen Arten von Verbindungen, welche Laurent vorschlug ohne daß sie in allgemeinere Anwendung kam, hier nicht. — Die Zusammenstellung von Verbindungen in Reihen, so daß der Ueberblick über ähnlich sich verhaltende Substanzen, über die Beziehungen auch der entsprechenden Glieder von Reihen, welche mit unähnlichen Eigenschaften begabte Körper enthalten, erleichtert sei, gelang in einer mehr berücksichtigten Weise Gerhardt. Wie sich Verbindungen, deren eine sich anderen auf Grund großer Aehnlichkeit in dem chemischen Verhalten an die Seite stellt, nach ihren Formeln zu regelmäßig vorschreitenden Reihen gruppiren, wurde da benutzt; was Schiel 1842 für die in verschiedenen Alkoholen angenommenen Radicale beachtete und als wohl auch noch für andere organische Verbindungen stattfindend voraussah, was Dumas dann, noch in demselben Jahre, für die Glieder der Reihe von Säuren, in welche die wichtigsten fetten Säuren gehören, ersehen ließ: daß die Formeln um C^2H^2 oder ein Multiplum davon verschieden sind, bildete Gerhardt von 1843 an zu einer umfassenderen Aufstellung der

von ihm als homologe Verbindungen enthaltend bezeichneten Reihen aus: Reihen, deren Glieder bei Aehnlichkeit des chemiſchen Verhaltens dieſe Differenz der Formeln zeigen. Wenn Gerhardt in ſeinem Précis de chimie organique (1844 und 1845) der Beſchreibung der organiſchen Verbindungen auch zunächſt eine Claſſification derſelben zu Grunde legte, welche der da von ihm conſtruirten ſ. g. Verbrennungs-Leiter (échelle de combustion) entſprach: die Verbindungen zu ordnen nach den Stufen, welche ſie nach der Anzahl von Kohlenſtoffatomen in ihren kleinſten Theilchen einnehmen, und bei den auf gleicher Stufe in dieſer Beziehung ſtehenden Verbindungen von den an Waſſerſtoff reicheren zu den an dieſem Element ärmeren überzugehen, ſo fanden doch ſchon hier die Zuſammenſtellungen homologer Verbindungen in Reihen vielfache Anwendung; und in der am Schluſſe des eben genannten Werkes von Gerhardt gegebenen Claſſification der organiſchen Verbindungen nach ihren chemiſchen Functionen traten in den Unterabtheilungen die homologen Reihen noch ſtärker hervor. Die Beachtung der homologen Verbindungen iſt geblieben; weniger allgemein und weniger dauernd war die der dann von Gerhardt noch angeknüpften Unterſcheidung iſologer Verbindungen als chemiſch ähnlicher, für welche die für homologe charakteriſtiſche Zuſammenſetzungsdifferenz nicht ſtatt hat, und heterologer als ſolcher, welche durch einfache Umſetzungen aus einander entſtehen können und nach ihrer Bildungsweiſe verwandt ſind, ohne Aehnlichkeit des chemiſchen Verhaltens zu zeigen.

Claſſificationsprincipien waren alſo vorgeſchlagen, nach welchen die unzähligen und ſtets ſich mehrenden organiſchen Verbindungen geordnet werden konnten, deren Zuſammenſetzung und deren chemiſches Verhalten genügend bekannt ſei, aber zu allgemeinerer Annahme kamen dieſe Principien nicht. Manches zwar wurde ihnen entlehnt auch von Denjenigen, welche an früheren Anſichten, an Ueberkommenem bezüglich der Eintheilung jener Verbindungen noch feſthielten: daran, wie man nach Ur-

ſprung und Vorkommen, nach Abſtammung von einer länger bekannten Subſtanz, nach anderen noch untergeordneteren Merkmalen früher größere oder kleinere Abtheilungen organiſcher Subſtanzen geſondert hatte. Für die Anerkennung und für die Durchführung ſolcher Claſſificationsprincipien, wie die jetzt beſprochenen waren, kam aber auch noch Etwas in Betracht, bezüglich deſſen unter den Chemikern in der Zeit um die Mitte unſeres Jahrhunderts große Meinungsverſchiedenheit herrſchte: welche Formeln, wenn auch nur als empiriſche, den verſchiedenen Verbindungen beizulegen ſeien, welche relative Gewichte den kleinſten Theilchen derſelben, welche relative Gewichte den Atomen der Elemente, und damit auch, nach welchen Anzahlen dieſe in einem kleinſten Theilchen einer Verbindung enthalten ſeien.

Ich habe in einem früheren Abſchnitte, welcher die Ausbildung der atomiſtiſchen Theorie bis gegen 1840 zum Gegenſtande hatte, darüber berichtet, in wie verſchiedenen Weiſen bis dahin die Beſtimmung der den Elementen beizulegenden Atom- oder Verbindungsgewichte verſucht worden war; es wurde am Schluſſe dieſes Abſchnittes (S. 436 ff.) hervorgehoben, welche Widerſprüche in den Ergebniſſen der bis zu jener Zeit zur Feſtſtellung der Atomgewichte der Elemente benutzten Betrachtungsweiſen als ſchwer oder gar nicht lösbare vorlagen, wie damals von hervorragendſten Chemikern der Begriff des Atomgewichtes überhaupt als ein unſicherer und in der Chemie nicht mit Vortheil anzuwendender beurtheilt war, und die Ueberzeugung ausgeſprochen wurde, beſſer als nach Atomgewichten gebe man nach Aequivalentgewichten der Elemente die Zuſammenſetzung der Verbindungen an. Das Letztere war von mehreren Chemikern ſchon vorher feſtgehalten worden, welche die, wie immer von ihnen benannten relativen Gewichte, nach denen die Elemente in Verbindungen eingehen und die am Zweckmäßigſten der Angabe der Zuſammenſetzung der letzteren zu Grunde zu legen ſeien, nur aus chemiſchen Thatſachen: dem Zuſammenſetzungsverhältniſſe der Verbindungen und namentlich analoger

Verbindungen ableiteten. Aber zu einer Einigung war es damals nicht gekommen; die verschiedensten Gewichte wurden in dem vierten Decennium unseres Jahrhunderts unter demselben Verbindungsgewichts-Zeichen eines Elementes verstanden. Während — um mich auf einige wenige, namentlich für organische Verbindungen in Betracht kommende Elemente zu beschränken — bei vielen englischen Chemikern, in Deutschland namentlich bei Gmelin die Verbindungsgewichte H = 1, N = 14, Cl = 35,5, C = 6 für O = 8 gesetzt wurden, fanden auch die Berzelius'schen Atomgewichte H = 0,5 (o. das Doppelatom $\ddot{H}$ = 1), N = 7 (o. $\ddot{N}$ = 14), Cl = 17,75 (o. $\ddot{Cl}$ = 35,5), C = 6 für O = 8 vielfach Anwendung, und den, immerhin doch Etwas von Uebereinstimmung vermittelnden Gebrauch der Zeichen für Doppelatome bei den ersteren Elementen vermeidend setzten Dumas (vgl. S. 430 f.), Laurent und andere französische Chemiker damals auch noch C = 3 für O = 8. Wie groß das Gewicht eines kleinsten Theilchens, das Formelgewicht einer Verbindung zu setzen sei, wurde erschlossen daraus, nach welchen einfachen Verhältnissen dieselbe sich mit Substanzen vereinige, für deren kleinste Theilchen das relative Gewicht bekannt sei; oder danach, unter Beilegung welches Formelgewichtes an Eine Verbindung diese in einfachster Beziehung zu einer anderen aus ihr sich bildenden oder zu ihr sich umwandelnden, ihrem Formelgewichte nach als bekannt betrachteten stehe; in Ermangelung solcher Anhaltspunkte wurden die Formeln so geschrieben, daß sie in einfachster Weise das Zusammensetzungsverhältniß ausdrückten, andererseits aber auch manchmal unter beträchtlicher Vervielfachung des einfachsten Ausdrucks so, daß sie gewissen, als zuverlässige Anhaltspunkte gewährend angesehenen theoretischen Ansichten sich fügten. Die Größe des von den Zeichengewichten für Elemente, von den Formelgewichten für Verbindungen im gas- oder dampfförmigen Zustand erfüllten Raumes wurde in Betracht gezogen, doch in der Art, daß diese Größe ein stets gleiche sein müsse, nur für die gasförmigen Elemente nach Berzelius' schon frühe und lange gemachter Annahme für die Ermittelung der

Atomgewichte der letzteren (vgl. S. 372 f. u. 420 f.), von welcher Annahme er selbst doch zuletzt (vgl. S. 427 f.) Ausnahmen zu statuiren als unabweisbar befunden hatte; andere Chemiker (vgl. S. 359 f. u. 381) waren der Ansicht gewesen, und diese Ansicht war jetzt von Vielen getheilt, daß solche Gewichtsmengen verschiedener Elemente, welche den den letzteren beizulegenden Atomgewichten entsprechen, ungleiche, nur in einfachen Verhältnissen unter einander stehende Räume erfüllen können. Allgemein war das Letztere angenommen für Verbindungen: daß den durch die Formeln derselben ausgedrückten Gewichten ungleiche, nur in einfachen Verhältnissen unter einander und zu den Raumerfüllungen der durch die Atomgewichte angegebenen Gewichtsmengen unzerlegbarer Substanzen stehende Raumerfüllungen zukommen können. Daß bei dem Wasser HO oder H^2O, dem Stickoxydul NO o. N^2O, der schwefligen Säure SO^2, dem Kohlenoxyd CO, der Kohlensäure CO^2, dem Aceton C^3H^3O o. C^3H^6O u. s. w. die den richtigen Formelgewichten zukommende Raumerfüllung eine halb so große sei, als bei dem Aldehyd $C^4H^4O^2$ o. $C^4H^8O^2$, dem Essigäther $C^8H^8O^4$ o. $C^8H^{16}O^4$ und den meisten organischen Verbindungen, wurde als etwas factisch Statthabendes betrachtet, und wenn auch von Berzelius bezweifelt wurde, daß dem Aether als C^4H^5O der Alkohol als $C^4H^6O^2$ an die Seite zu stellen sei, so wurde doch von ihm keineswegs etwa die ungleiche Raumerfüllung, welche dann den Formelgewichten beider Substanzen zukommt, als einen Grund zum Zweifeln abgebend betrachtet; war Dies doch etwas bei den von ihm wie von anderen Chemikern den in dieser Beziehung vermeintlich bestbekannten Verbindungen zuerkannten Formeln sehr gewöhnlich sich Zeigendes, und glaubte er selbst doch später (1839) die Zusammensetzung der kleinsten Theilchen gewisser Verbindungen richtig zu deuten, indem er denselben Formeln und entsprechende Gewichte (dem Chlorbenzoyl z. B. $C^{42}H^{10}O^6Cl^3 = C^{14}H^5Cl^3 + 2C^{14}H^5O^3$) beilegte, welchen wiederum ganz andere, immerhin aber noch zu den sonst vorkommenden in einfachen Verhältnissen stehende Raumerfüllungen entsprechen. Was Avogadro (vgl. S. 349 ff.),

was Ampère (vgl. S. 354 ff.) gelehrt hatte, übte — wenn auch noch Erinnerungen an es manchmal (vgl. S. 424 f., 437, 633) vorkamen — keinen Einfluß darauf aus, was für die Bestimmung der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen unzerlegbarer und zusammengesetzter Körper als beachtenswerth angesehen wurde; fast allgemein wurde namentlich noch daran festgehalten, daß diejenigen kleinsten Theilchen der Körper, als deren Aggregate man wahrnehmbare Mengen der im freien Zustande dargestellten Körper zu betrachten habe, auch diejenigen kleinsten Theilchen dieser Körper seien, durch deren Zusammenfügung ein kleinstes Theilchen einer Verbindung entstehe.

Die letztere Vorstellung wurde auch von Gerhardt noch nicht bestritten, als Dieser 1842 in seinen Untersuchungen über die chemische Classification der organischen Substanzen*) den Nachweis zu führen suchte, das Gewicht der kleinsten Theilchen — er nannte diese Gewichte ganz allgemein Aequivalente — mehrerer Substanzen sei bisher, den für die Mehrzahl der organischen Verbindungen als die Gewichte dieser Theilchen ausdrückend angenommenen Formeln gegenüber, irriger Weise um die Hälfte zu klein angenommen worden. Von solchen Verbindungen ausgehend, deren Formelgewichte in dem elastisch-flüssigen Zustand einen 4mal so großen Raum erfüllen, als O = 8 Gewichtsth. Sauerstoff, erörterte er, noch C = 6, H = 0,5, N = 7 für O = 8 lassend, daß bei den Zersetzungen derselben immer durch C^2O^4 oder Multipla hiervon ausgedrückte Gewichtsmengen Kohlensäure, durch H^4O^2 oder Multipla hiervon ausgedrückte Gewichtsmengen Wasser zur Ausscheidung kommen, nicht aber durch CO^2 oder H^2O, oder Multipla dieser Gewichte nach ungeraden Zahlen, ausgedrückte Mengen. Er folgerte, daß das s. g. Aequivalent der Kohlensäure richtiger durch C^2O^4, das des Wassers durch H^4O^2 auszudrücken sei: durch Formelgewichte, welchen dieselbe Raumerfüllung zukomme wie dem, da schon (für die eben angegebene Bedeutung der Zeichen N und H)

*) Journal für practische Chemie, Bd. XXVII, S. 439.

allgemein durch N^2H^6 ausgedrückten Aequivalentgewichte des Ammoniaks. Wo gegen Das, was Gerhardt als das Richtigere anſah, Widerſprüche vorlagen, betrafen dieſe die Zerſetzung oder die Bildung ſolcher Verbindungen, welche — wie z. B. der Kohlenſäure-, der Oxalſäure-, der gewöhnliche Aether, das Aceton u. a. — ſelbſt ſchon mit den ihnen bisher beigelegten Formeln Ausnahmen von dem bezüglich der Raumerfüllung ſonſt als Regel Daſtehenden abgaben: bei dieſen Formelgewichten nur halb ſo große Raumerfüllung zeigen, als ſonſt für die organiſchen Verbindungen ſtatt hat. Daß die Formeln jener Verbindungen ſelbſt zu verdoppeln ſeien, ſuchte Gerhardt jetzt zu zeigen und dafür aus dem Verhalten der für die Entſcheidung der Frage in Betracht zu ziehenden Körper — ſo z. B., daß die Oxalſäure und die Kohlenſäure als zweibaſiſche Säuren zu betrachten ſeien, das Aceton bei Einwirkung oxydirender Agentien wieder Eſſigſäure gebe — Beweiſe beizubringen. Wie für die Kohlenſäure C^2O^4, das Waſſer H^4O^2 ergaben ſich dann auch für die verſchiedenen organiſchen Verbindungen — ſolche Körper, hob Gerhardt hervor, wie ſie in Pflanzen aus Kohlenſäure und Waſſer gebildet werden und aus welchen Kohlenſäure und Waſſer wieder entſtehen können — Formeln, in welchen der Kohlenſtoff durch C^2 oder Multipla davon, der Sauerſtoff durch O^2 oder Multipla davon ausgedrückt war. In Beziehung darauf, daß die durch H^2 ausgedrückte Menge Waſſerſtoff als 1 Aequivalent dieſes Elementes betrachtet werde, glaubte Gerhardt das Aequivalent des Kohlenſtoffs als richtiger durch C^2, das des Sauerſtoffs durch O^2 angegeben anſehen zu ſollen, und alle die Formeln von Verbindungen erklärte er darauf hin für unrichtig, in welchen die Anzahlen der darin enthaltenen durch C und durch O ausgedrückten Quantitäten Kohlenſtoff und Sauerſtoff nicht durch 2 theilbar ſeien. Wiederum daran erinnernd, daß das Waſſer, welches in ſeinem ſ. g. Aequivalent 4 Atome oder 2 Aequivalente Waſſerſtoff enthalte, die hauptſächlichſte Subſtanz ſei, die den zur Bildung der ſtickſtofffreien Pflanzenſtoffe nöthigen Waſſerſtoff liefere, behauptete er auch, daß in

jeder, das ſ. g. Aequivalent einer ſtickſtofffreien Verbindung richtig angebenden Formel die Anzahl der Waſſerſtoff-Atome durch 4, die der Waſſerſtoff-Aequivalente durch 2 theilbar ſein müſſe (auf die Beſprechung von Verbindungen, welche Chlor oder ein ähnliches Element enthalten, erklärte Gerhardt hier nicht eingehen zu wollen); nur in den Aequivalentformeln ſtickſtoffhaltiger Subſtanzen könne, da für das die Quelle des Stickſtoffs in den Pflanzen abgebende Ammoniak ſelbſt Dies der Fall ſei, eine ungerade Anzahl von Waſſerſtoff-Aequivalenten enthalten ſein. An ſeine Beſtimmung des Aequivalentes des Waſſers zu H^4O^2 im Vergleiche zu der des ſ. g. Eſſigſäurehydrates $C^4H^8O^4$ knüpfte Gerhardt die Bemerkung an, daß das letztere nicht als $C^4H^6O^3, H^2O$, nicht als wirklich Waſſer enthaltend betrachtet werden könne. Als Aequivalentformeln der baſiſchen Metalloxyde nahm Gerhardt ſolche an, welche entſprechend der des Waſſers auf O^2 2 Aeq. Anderes: Metall enthalten; als das Aequivalent eines Metalles betrachtete er die Menge desſelben, welche bei der Salzbildung an die Stelle von 1 Aeq. Waſſerſtoff, H^2 in der Säure tritt, und das Aequivalent des Waſſerſtoffs = 1 geſetzt das des Blei's demnach als durch Pb = 103,5, das des Calciums als durch Ca = 20 u. ſ. w. ausgedrückt. Dieſen Aequivalentgewichten und den ſich an das des Waſſerſtoffs = 1 noch anſchließenden des Chlors = 35,5, des Stickſtoffs = 14 u. a. gegenüber ſei alſo das des Kohlenſtoffs doppelt ſo groß als früher, nämlich = 12, das des Sauerſtoffs gleichfalls doppelt ſo groß als bisher, nämlich = 16 zu ſetzen, und dieſe Verdoppelung der bisher angenommenen Aequivalentgewichte auch für Schwefel, Selen, Chrom u. a. vorzunehmen. — Die ſ. g. Aequivalentgewichte, welche Gerhardt hier als die im Vergleiche mit dem des Waſſerſtoffs richtigeren dem Kohlenſtoff, dem Sauerſtoff, dem Schwefel und dem Selen zuerkannte, ſtanden unter ſich und zu dem des Waſſerſtoffs genau in demſelben Verhältniß, wie die dieſen Elementen von Berzelius beigelegten Atomgewichte (vgl. S. 422); Gerhardt machte hierauf nicht aufmerkſam, obgleich er manchmal

(so bezüglich der Zusammensetzung des Wassers) davon sprach, daß er das Aequivalentverhältniß als auch das Atomverhältniß angebend betrachte, und so konnte nach seiner Darstellung des Gegenstandes er als Neuerungen auch in einer Richtung anstrebend betrachtet werden, nach welcher hin Dies gar nicht der Fall war, während andererseits die von ihm als die wahren Aequivalente der Elemente hingestellten Gewichte keineswegs immer — so z. B. nicht bei Sauerstoff und Chlor — Mengen ausdrückten, welche chemisch-äquivalent im eigentlichen und hergebrachten Sinne des Wortes sind. Dadurch trat zurück, was er wirklich Neues geltend zu machen suchte: daß bei Beibehaltung der für die Metalle im Allgemeinen bisher angenommenen Aequivalentgewichte und der Gewichte, welche durch die den meisten organischen Verbindungen bisher beigelegten Formeln ausgedrückt waren, die s. g. Aequivalent- oder in Verbindung eingehenden Gewichte des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs u. s. w. doppelt so groß zu setzen seien, als Dies bisher geschehen war, daß man, wie die Formeln des Wassers und der Kohlensäure, so auch die einer gewissen Anzahl von Verbindungen dafür, daß sie diese neuen Aequivalentgewichte des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs u. s. w. in sich enthalten können, zu verdoppeln habe — so die des Aethers, des Acetons, vieler Metalloxyde u. a. —, und daß dann die Formeln flüchtiger Verbindungen (auch unorganischer, wie außer der des Wassers und der Kohlensäure die des Stickoxyduls u. a.) allgemein solche Gewichte repräsentiren, welche im Gas- oder Dampfzustand gleich große Räume erfüllen.

Gerhardt hatte hier — wies er auch darauf hin, daß die Formeln einzelner Verbindungen eine Vereinfachung dann erhalten, wenn man die von ihm doppelt so groß als früher angenommenen s. g. Aequivalentgewichte einiger Elemente durch die chemischen Zeichen der letzteren ausgedrückt sein lasse — doch den chemischen Zeichen für die Elemente die Gewichtsbedeutung gelassen, welche ihnen Berzelius beigelegt hatte: so wie S. 721 erinnert $H = 0{,}5$, $C = 6$, $O = 8$ u. s. w. gesetzt, und Dem gemäß in dem oben erläuterten Sinne das s. g. Aequivalent

des Waſſerſtoffs durch H^2, des Kohlenſtoffs durch C^2, des Sauerſtoffs durch O^2, der Kohlenſäure durch C^2O^4, des Waſſers durch H^4O^2, des Bleioxyds durch Pb^2O^2 u. ſ. w. ausgedrückt. Namentlich für ſauerſtoffhaltige unorganiſche Verbindungen, deren bisher gebräuchliche Formeln O = 8 Gew.-Th. Sauerſtoff einſchloſſen, war ihm eine Verdoppelung dieſer Formeln als nothwendig erſchienen, während die meiſten der für ſauerſtoffhaltige organiſche Verbindungen angenommenen Formeln O^2 oder ein Multiplum davon enthielten. Dies veranlaßte Gerhardt, als er die Fortſetzung der jetzt beſprochenen Unterſuchungen 1843 veröffentlichte *), zu der damals mehrfach beſpöttelten Aeußerung, man habe die Formeln der organiſchen Chemie auf ein zweifach ſo großes Gewicht Sauerſtoff bezogen, als die der unorganiſchen Chemie, dem organiſchen Sauerſtoff ein doppelt ſo großes Gewicht beigelegt als dem unorganiſchen. Der Verdoppelung der Formeln unorganiſcher Verbindungen unter Belaſſung der Formeln, wie ſie bisher den organiſchen Verbindungen im Allgemeinen beigelegt worden waren, zog aber jetzt Gerhardt die Halbirung der letzteren Formeln, um ſie mit den erſteren vergleichbar zu machen, vor. Für H = 1 G.-Th. Waſſerſtoff, Cl = 35,5 G.-Th. Chlor, N = 14 G.-Th. Stickſtoff ließ er jetzt durch C 12 G.-Th. Kohlenſtoff, durch O 16 G.-Th. Sauerſtoff, durch S 32 G.-Th. Schwefel ausgedrückt ſein; die Formel der Kohlenſäure wurde jetzt CO^2, die des Waſſers H^2O, die des Bleioxyds Pb^2O, die des Silberoxyds Ag^2O, die des Weingeiſtes C^2H^6O, die des chloreſſigſauren Silbers $C^2Cl^2AgO^2$, die des neutralen weinſauren Kali's $C^4H^4K^2O^6$ u. ſ. w. Die Größe des von H = 1 G.-Th. Waſſerſtoffgas eingenommenen Raumes = 1 Vol. geſetzt, erfüllten die durch die Formeln flüchtiger Verbindungen angegebenen Gewichte der letzteren im elaſtiſch-flüſſigen Zuſtande durchgängig 2 Volume; ſo, daß Dies zutreffe, habe man überhaupt die Formeln flüchtiger Verbindungen anzunehmen.

*) Aus der Revue scientifique et industrielle, Mars 1843 in dem Journ. f. pract. Chemie, Bd. XXX, S. 1.

Für die Verbindungen gasförmiger Elemente, namentlich die des Waſſerſtoffs und des Sauerſtoffs zu Waſſer, hatte Gerhardt ſchon vorher darauf aufmerkſam gemacht, daß bei Beilegung der von ihm für dieſe Elemente als richtig betrachteten Aequivalentgewichte an dieſe das Verhältniß der Zuſammenſetzung der Verbindung nach Aequivalenten zugleich das nach Volumen der Beſtandtheile ſei; jetzt hob er noch beſtimmter hervor, daß bei Waſſerſtoff, Chlor, Brom, Jod, Stickſtoff und Sauerſtoff die ſpec. Gewichte der Gaſe oder Dämpfe im Verhältniſſe der von ihm dieſen Elementen beigelegten ſ. g. Aequivalentgewichte ſtehen und daß er für ſolche Körper Aequivalente, Atome und Volume als Dasſelbe bedeutend betrachte. Aber wenn Gerhardt ſich dann auch noch ganz allgemein dahin ausſprach, daß dieſe drei Ausdrücke ſynonyme ſeien, ſo konnte Dies doch nur für Vergleichung von unzerlegbaren Subſtanzen unter einander oder von Verbindungen unter einander gelten, denn die ſ. g. Aequivalente der erſteren nahmen im Gas- oder Dampfzuſtand einen nur halb ſo großen Raum ein, als die der letzteren.

Andere kleinſte Theilchen der Körper als die, für welche er die Ermittelung der ſ. g. Aequivalentgewichte verſuchte, zog da Gerhardt noch nicht in Betracht. Auch noch nicht in ſeinem, 1844 und 1845 veröffentlichten Précis de chimie organique, in welchem er die ſ. g. Aequivalentgewichte der Elemente ſo wie er ſie durch die vorhergehenden Unterſuchungen*) feſtgeſtellt zu haben glaubte, und die Schreibart der Formeln, welche ſo eben beſprochen wurde, in Anwendung brachte. — Weiter aber ging jetzt Laurent in einer Abhandlung über die ſtickſtoffhaltigen Körper, welche ihren allgemeinſten Reſultaten nach 1845**), ausführlich 1846***) bekannt wurde. Verſchiedene Gewichte ließ

*) Dieſe legte Gerhardt 1843 auch in den Annales de chim. et de phys., 3. série, T. VII, p. 129, T. VIII, p. 238 dar.

**) Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XX, p. 850.

***) Annales de chim. et de phys., 3. sér., T. XVIII, p. 266.

hier in den einzelnen Abſchnitten ſeiner Darlegung Laurent noch durch dieſelben Zeichen für Elemente als Atomgewichte der letzteren ausgedrückt ſein, und verſchiedene Formeln — einfachere oder verdoppelte — findet man Dem entſprechend da für dieſelben Verbindungen geſchrieben; in der Schreibart Gerhardt's, welcher Laurent ſelbſt den Vorzug gab, und für ſie die von dem Erſteren den Elementen beigelegten ſ. g. Aequivalentgewichte, wie ſie in dem zunächſt Vorhergehenden die chemiſchen Zeichen bedeuten, zu Grunde legend gebe ich hier den Inhalt dieſer Abhandlung Laurent's an. Was Gerhardt Aequivalente der Elemente genannt hatte, bezeichnete Laurent als Atome. Gerhardt's Behauptung (vgl. S. 722 f.), daß in den richtigen Formeln waſſerſtoffhaltiger Verbindungen die Anzahl der Aequivalente Waſſerſtoff immer eine gerade ſei, erweiterte Laurent dahin, daß Dasſelbe nicht nur, wenn Waſſerſtoff durch ſubſtituirende Elemente wie Chlor u. ſ. w. oder in Salzen durch Metalle erſetzt ſei, für die Summe der Atome des Waſſerſtoffs und der ihn vertretenden Elemente für ſtickſtofffreie Verbindungen gelte, ſondern auch für Verbindungen, welche Stickſtoff oder einen dieſem analog functionirenden einfachen Körper enthalten, wenn man die Atome dieſer und der vorgenannten Elemente zuſammenrechne; zunächſt für organiſche Subſtanzen, aber unter Zuziehung auch unorganiſcher ſtickſtoffhaltiger Verbindungen bei der Herzählung von Belegen für ſeine Behauptung, ſtellte Laurent den Satz auf, daß in jeder Verbindung die Summe der Atome des Waſſerſtoffs, des Stickſtoffs, des Phosphors, des Arſens, der Metalle und der ſ. g. halogenen Körper (des Chlors u. a.) eine gerade Zahl ſein müſſe, und als unrichtige Formeln beurtheilte er alle die, für welche Dies nicht zutrifft. Deutlicher noch, als Dies bei der erſten Aufſtellung des ſ. g. Geſetzes der paaren Atomzahlen durch Gerhardt (vgl. S. 722 f.) zu erſehen geweſen war, trat jetzt hervor, daß dieſes Geſetz etwas Anderes enthalte, als was in Berzelius' Auffaſſung gelegen hatte, gewiſſe Elemente: Waſſerſtoff, Chlor, Stickſtoff z. B. gehen im Allgemeinen nur nach Doppelatomen

in Verbindungen ein; nach dieſer Auffaſſung war bei Erſetzung von Waſſerſtoff durch Chlor in dem kleinſten Theilchen einer Verbindung nur das Eintreten von Cl^2 o. Cl an die Stelle von H^2 o. H oder überhaupt eine Auswechſelung im Verhältniſſe gerader Atom-Anzahlen zu erwarten, während mit jenem Geſetze auch die Auswechſelbarkeit im Verhältniſſe ungerader Atom-Anzahlen in Einklang ſtand. — Aber während Gerhardt für die Ermittelung der wahren ſ. g. Aequivalente weſentlich zuſammengeſetzte Körper in Betracht gezogen und für dieſe durchzuführen geſucht hatte, daß die als richtige anzunehmenden Formeln derſelben Gewichte repräſentiren müſſen, welche im Gas- oder Dampfzuſtand gleich große Räume erfüllen, dehnte Laurent dieſe Betrachtung auch auf ſolche zuſammengeſetzte Körper, welche ſich wie unzerlegbare verhalten, und ſelbſt auf letztere aus. Er hob hervor, daß man durch die chemiſchen Formeln nicht die abſoluten Anzahlen der zu je einem Molecul vereinigten elementaren Atome — da traten die Begriffe Molecul und Atom wieder als deutlichſt unterſchiedene hervor — angeben könne, wohl aber das Verhältniß der Anzahlen von Atomen eines Elementes, elementarer Atome überhaupt, welche zu den Molecülen verſchiedener Verbindungen zuſammengefügt ſind: daß nur in dieſem Sinne, wenn z. B. bezogen auf die Angabe HNO^3 für das Molecul der Salpeterſäure, die Angabe HCl für das der Chlorwaſſerſtoffſäure, CHN für das der Cyanwaſſerſtoffſäure u. ſ. w. etwas wirklich Ermittelbares enthalte. Aber dann ſei auch das Molecul des freien Cyans durch C^2N^2, das des freien Chlors durch Cl^2, das des freien Waſſerſtoffs durch H^2, das des freien Sauerſtoffs durch O^2 auszudrücken: durch Formeln, welche für Stickſtoff, Waſſerſtoff u. ſ. w. mit dem ſ. g. Geſetz der paaren Atomzahlen in Einklang ſtehen und Gewichte ausdrücken, die denſelben Raum erfüllen wie die Moleculargewichte der vorgenannten und anderer Verbindungen; daß wirklich einem Molecul eines der genannten Elemente, ſpeciell dem des Chlors die hier angegebene Zuſammenſetzung zukomme, gehe daraus hervor, daß in allen Fällen, in welchen

Chlor auf eine organiſche Subſtanz einwirkt, durch Cl^2 oder Multipla hiervon, niemals aber durch Cl oder Multipla hiervon nach ungeraden Zahlen ausgedrückte Mengen Chlor zur Einwirkung kommen. Allgemein habe man den verſchiedenen Körpern, den zuſammengeſetzten und den unzerlegbaren, für den Zuſtand, in dem ſie für ſich darſtellbar ſind, Formeln beizulegen, welche gleicher Raumerfüllung entſprechen: dem von H^2 erfüllten Volum, wenn man Bruchtheile (daß weniger Waſſerſtoff, Chlor u. a., als die Zeichen H, Cl u. a. ausdrücken, in einer Formel anzugeben ſei) vermeiden wolle; die dieſen Formeln entſprechenden Gewichte geben die Moleculargewichte der Körper. Unter dem Molecul eines Elementes verſtehe er, ſagte Laurent, die kleinſte Menge desſelben, welche man anwenden müſſe, um eine Verbindung zu bewirken, während die Atome, mit den von Gerhardt angenommenen Gewichten derſelben, die kleinſten Gewichtsmengen der Elemente repräſentiren, welche in einer Verbindung exiſtiren können. Jedes Molecul eines Elementes beſtehe aus mindeſtens 2 Atomen, laſſe ſich als 2 Atome enthaltend betrachten und könne ſich in dieſe bei dem Eingehen in Verbindungen ſpalten; mit Ampère nehme er an, daß bei der Vereinigung des Chlors mit dem Waſſerſtoff wechſelſeitige Zerſetzung der Molecüle dieſer Körper ſtatthabe. Zwei große Claſſen von Elementen unterſchied hier Laurent: die als Monaſide bezeichneten (wohin u. a. der Sauerſtoff gehöre), von welchen ein einzelnes Atom in Verbindungen eingehen könne, und die als Dyobide benannten (unter dieſen ſeien u. a. Waſſerſtoff, Chlor, Stickſtoff), von welchen jedes Atom nur zuſammen mit einem desſelben oder doch eines zu derſelben Claſſe gehörigen Elementes in Verbindungen einzugehen vermöge; Letzteres bezog ſich darauf, daß in Verbindungen die Summe der Atome der Dyobide immer eine gerade Zahl ſei. Beiläufig nur mag hier bemerkt werden, daß für einzelne Dyobide, namentlich für Metalle, Laurent die durch die Atomgewichte ausgedrückten Mengen als noch weiter theilbar betrachtete, ſo daß Bruchtheile der Atomgewichte mehrerer Metalle zuſammen ſo, wie ſonſt eine ganze

Anzahl Atomgewichte Eines Metalles, einen Beſtandtheil einer Verbindung abgeben können; und ebenſo nur im Vorbeigehen, daß er die Exiſtenz von Verbindungen nicht unbeachtet ließ, deren Moleculargewicht — wie z. B. das des Salmiaks NH^4Cl — einen doppelt ſo großen Raum erfüllt, als der durch die Moleculargewichte anderer Verbindungen erfüllte iſt, und daß er hier eine Theilung eines Moleculs einer ſolchen Verbindung in zwei bei dem Uebergang in den elaſtiſch-flüſſigen Zuſtand annahm. Wichtiger iſt uns bei dieſer Beſprechung der Anſichten, welche Laurent damals darlegte, wie er über die Beziehungen der Aequivalentgewichte zu den Molecular- und Atomgewichten der Körper urtheilte. Für die Säuren zunächſt, deren Aequivalentgewichte durch die zur Neutraliſation der nämlichen Menge, 1 Aeq. Kali nöthigen Mengen gegeben ſeien, habe man zu beachten, daß das Verhältniß der Aeq.-Gewichte keineswegs nothwendig das der Moleculargewichte ausdrücke, ſondern letzteres in anderer Weiſe feſtzuſtellen ſei; wir verfolgen hier nicht in Einzelnheiten, wie Laurent Dies für verſchiedenbaſiſche Säuren erörterte, wie er Gründe dafür beibrachte, daß verſchiedene bisher als einbaſiſche angeſehene Säuren als mehrbaſiſche zu betrachten ſeien, und die Kennzeichen der letzteren vervollſtändigte und in allgemeinerer Weiſe zuſammenſtellte. Was das Aequivalenzverhältniß für Elemente betrifft, ſo geſtand Laurent die Beſtimmbarkeit desſelben nur für den Fall zu, daß ein Element an die Stelle eines anderen in einer Verbindung unter Hervorbringung einer, der erſteren ganz analogen Verbindung treten kann: für Chlor und Brom z. B., oder für Waſſerſtoff und Chlor danach, daß bei Subſtitution des erſteren in organiſchen Verbindungen eine der urſprünglichen noch ganz analoge Subſtanz entſteht; aber aus dem Verhältniß der Mengen Chlor und Sauerſtoff, welche ſich mit derſelben Quantität Kalium zu Chlorkalium und Kali vereinigen, laſſe ſich bei der Unähnlichkeit dieſer Verbindungen Nichts bezüglich einer Aequivalenz der erſteren Elemente ſchließen, und eine dahin zielende Schlußfolgerung ſei, wenn man unähnliche Verbindungen ihr zu Grunde lege,

um ſo unſicherer, da man ja dann unter den verſchiedenen Verbindungen eines Elementes mit einem zweiten eine oder die andere der Verbindung des erſten Elementes mit einem dritten vergleichen könne.

Was Gerhardt und Laurent darüber dargelegt hatten, wie die den verſchiedenen Verbindungen zukommenden Formeln, als den Ausdruck der Zuſammenſetzung und der Gewichte der kleinſten Theilchen derſelben gebend, richtig zu ermitteln und anzunehmen ſeien, was ſie in Beziehung darauf behauptet hatten, daß dieſe Gewichte bei unzerſetzt-verflüchtigbaren Körpern gleicher Raumerfüllung für den Gas- oder Dampfzuſtand entſprechen, und daß die Summe der Waſſerſtoff-, Chlor-, Stickſtoffatome u. ſ. w. immer durch 2 theilbar ſein müſſe, — alles Dies fand zunächſt bei den Chemikern ebenſowenig Eingang als die von Gerhardt gegebenen, von Laurent adoptirten Atomgewichte für die verſchiedenen Elemente. Noch behielten weitaus die Meiſten den Atomgewichten der Metalle gegenüber, wie dieſe Berzelius in Beziehung auf O = 8 beſtimmt hatte, dieſes Atomgewicht für den Sauerſtoff, S = 16 für den Schwefel, C = 6 für den Kohlenſtoff, H = 0,5 oder H = 1 für den Waſſerſtoff, Cl = 17,75 oder Cl = 35,5 für das Chlor u. ſ. w. bei, nur darin unter einander verſchiedener Meinung, daß die Einen geradezu diejenigen Mengen Waſſerſtoff (1), Chlor (35,5) u. ſ. w. als Ein Atomgewicht dieſer Elemente ausdrückend betrachteten, welche Berzelius noch als die Gewichte zweier Atome je eines Elementes anſah, die aber, wie zugeſtanden wurde, im Allgemeinen nur zuſammenwirkend ſo, wie ſonſt 1 Atom eines Elementes, in Betracht zu ziehen ſeien. Wie vortheilhaft auch L. Gmelin über Laurent's und Gerhardt's Anſichten urtheilte: dagegen, die ſ. g. Aequivalentgewichte des Letzteren als die Atomgewichte der Elemente und damit die neue Schreibart der Formeln für die verſchiedenen Verbindungen anzunehmen, ſchienen ihm doch 1847, als er die Veröffentlichung des die organiſche Chemie enthalten-

den Theiles seines Handbuches begann, gewichtige Gründe zu sprechen, und er blieb bei der älteren Ausdrucksweise. Gerhardt selbst glaubte in seinem, von 1853 an veröffentlichten Traité de chimie organique sich der letzteren: der Schreibart der Formeln unter Zugrundelegung der Berzelius'schen Atomgewichte für die Elemente bedienen zu sollen, als der gebräuchlicheren, wenn auch mit der Vorerinnerung, daß er Dies thue um besser ersehen zu lassen, wie irrational der Gebrauch dieser Formeln sei, und daß er der Zeit es überlassen wolle, eine Reform als berechtigt dastehen zu lassen, welche von den Chemikern noch nicht allgemein adoptirt sei; und erst in dem letzten, 1856 veröffentlichten Bande dieses Werkes nahm Gerhardt für die Darlegung allgemeinerer Betrachtungen, um seine Gedanken besser verdeutlichen zu können, die Benutzung der von ihm als die richtigeren abgeleiteten Atomgewichte der Elemente, der als die bessere schon früher empfohlenen Schreibart der Formeln für Verbindungen wieder auf. — Die Beibehaltung der älteren Atomgewichte: C = 6, O = 8 für H o. H = 1, unter Ablehnung der von Gerhardt und Laurent als die richtigeren angesehenen (C = 12, O = 16 für H = 1), ließ das s. g. Gesetz der paaren Atomzahlen, welches von Gerhardt und Laurent für die, in den Formeln von Verbindungen vorkommenden Anzahlen von Atomen des Wasserstoffs, des Stickstoffs und der diese Elemente vertretenden Körper aufgestellt worden war, auch auf Kohlenstoff und Sauerstoff ausgedehnt sein; doch wurde es von den Anhängern der älteren Ansichten und selbst Solchen, welche die neuen Vorstellungen nicht schlechthin verwarfen aber das nach ihrem Urtheil darin Beachtenswerthe mit dem Hergebrachten in eine gewisse Ausgleichung bringen zu können meinten, als eine nur bei den organischen Verbindungen und da nicht ohne Ausnahmen sich zeigende Regelmäßigkeit berücksichtigt. Daß in den richtigen Formeln weitaus der meisten organischen Verbindungen die Anzahl der Kohlenstoff- und die der Sauerstoffatome eine gerade sei, daß Dasselbe auch für die Atome des Wasserstoffs, des

Stickſtoffs und der dieſe Elemente vertretenden Körper der Fall ſei, wurde anerkannt, aber Ausnahmen wurden als doch ſtatthabend ſtatuirt: wie ſolche ohnehin als bei unorganiſchen Verbindungen — dem Waſſer mit der ihm noch beigelegten Formel HO, der Schwefelſäure mit der Formel SO^3, der Kohlenſäure mit der Formel CO^2 und den Salzen derſelben u. a. — häufig vorkommend angeſehen wurden, ſchienen auch einzelne organiſche Verbindungen jener Regelmäßigkeit nicht zu unterſtehen und wurden ſie als Ausnahmen von derſelben abgebend betrachtet. Und ebenſo wurde nicht anerkannt, daß alle richtigen Formeln der Verbindungen ſolche Gewichtsmengen derſelben auszudrücken haben, welche im Gas- oder Dampfzuſtand denſelben Raum erfüllen; für die Verbindungen der unorganiſchen Chemie hielt man immer noch daran feſt, daß die ihnen beigelegten Formeln richtige ſein können, wenn auch die durch dieſelben repräſentirten Gewichte nicht durchweg gleiche ſondern nur in einfachen Verhältniſſen ſtehende Räume einnehmen, und wenn für weitaus die meiſten organiſchen Verbindungen, deren ſpecifiſches Gewicht für den Gas- oder Dampfzuſtand beſtimmbar war, den durch die damals bereits für ſie angenommenen Formeln ausgedrückten Gewichten gleiche Raumerfüllung zukam und Dies als das in der Regel Statthabende hervorgehoben wurde, ſo glaubte man doch auch einigen hierhergehörigen Subſtanzen Formeln als richtige zuſchreiben zu müſſen, die hiermit nicht in Einklang ſtanden ſondern die einer andern, namentlich einer nur halb ſo großen Raumerfüllung entſprachen. — Was an Widerſprüchen gegen die von Gerhardt und Laurent vertretene Betrachtungsweiſe und an ſcheinbarer Berechtigung zum Widerſtande gegen die allgemeinere Annahme derſelben nach dieſen verſchiedenen Richtungen vorlag, fiel theilweiſe zuſammen und fand dann gemeinſam Erledigung.

Unter den organiſchen Verbindungen, welchen zur Zeit der Aufſtellung der von Gerhardt und Laurent für wahr gehaltenen Geſetze Formeln beigelegt wurden, die dieſen Geſetzen entgegen waren, ließ Ein Theil experimentale Prüfung zu, ob

dieſe Formeln richtige ſeien oder nicht, ob jene Geſetze in der That allgemeine Gültigkeit haben oder dieſe ihnen abzuſprechen ſei. Bei dieſen Verbindungen konnte die Analyſe darüber entſcheiden, ob wirklich auf die durch die Formel ausgedrückte Kohlenſtoffmenge eine ungerade Anzahl von Waſſerſtoffatomen, eine ungerade Anzahl von Waſſerſtoff- und Stickſtoffatomen zuſammengenommen komme, oder nicht; die zureichend genaue Unterſuchung der Subſtanzen, welche aus der Vereinigung einer Verbindung mit anderen, z. B. unorganiſchen Körpern reſultiren, konnte endgültigen Aufſchluß darüber geben, ob in der Formel jener Verbindung eine gewiſſe Zahl von Kohlenſtoff- oder Sauerſtoffatomen oder eine etwas andere enthalten ſei. Die Butterſäure (das ſ. g. Hydrat) z. B. mit der ihr noch 1842 zugeſchriebenen Formel $C^8H^7O^4$ widerſprach dem in demſelben Jahr für die Anzahl Waſſerſtoffatome in ſtickſtofffreien Subſtanzen von Gerhardt (vgl. S. 722 f.) Behaupteten, das Glycocoll mit der ihm 1838 gegebenen Formel $C^8H^9N^2O^7$, das Chinon mit der ihm 1844 beigelegten Formel $C^{25}H^8O^8$ u. a. den bezüglich der wahren Atomgewichte des Kohlenſtoffs und des Sauerſtoffs, bezüglich des Geſetzes der paaren Atomzahlen von Gerhardt und Laurent aufgeſtellten Anſichten; aber neue Unterſuchungen ergaben, daß dieſe Verbindungen die Elemente in anderen Gewichtsverhältniſſen enthalten, als vorher für ſie angenommen war: in Gewichtsverhältniſſen, welche der Butterſäure (1843) die Formel $C^8H^8O^4$, dem Glycocoll die (ſchon 1845 vermuthete, von 1846 an beſtätigte) Formel $C^4H^5NO^4$, dem Chinon (1845) die Formel $C^{12}H^4O^4$ zuweiſen ließen. Die berichtigten Formeln ſtimmten zu Gerhardt's und Laurent's Geſetzen, und für die Berichtigung bisher angenommener Formeln, dafür wie bereits vorliegende aber zu zweifelhaften Reſultaten führende Analyſen am Richtigſten zu deuten ſeien, bot die Kenntniß jener Geſetze ſelbſt den genannten Forſchern Anhaltspunkte; und Dem, wie ſich in ſolcher Weiſe Abänderungen bisher für zuläſſig erachteter Formeln als nothwendige vermuthen ließen, geſellte ſich auch noch die Berück-

ſichtigung hinzu, ob eine Verbindung nach ihrem ganzen Verhalten als wahrſcheinlich mit anderen Verbindungen von ſicherer feſtgeſtellten Formeln homolog zu betrachten ſei.

Für viele Verbindungen, deren bisherige Formeln mit den Anſichten Gerhardt's und Laurent's nicht in Einklang ſtanden, ergab ſich dieſer durch die Berichtigung der Formeln in dem Sinne, daß damit zugleich erkannt wurde, dieſe Verbindungen enthalten die Elemente in anderen Gewichtsverhältniſſen, als man vorher geglaubt hatte. Aber für andere Verbindungen ſtanden die bereits ermittelten Verhältniſſe, nach welchen die Elemente ſich zu ihnen vereinigt finden, außer allem Zweifel, und die Formeln, welche man dieſen Verbindungen beigelegt hatte und gewöhnlich noch beilegte, ſtanden doch mit Gerhardt's und Laurent's Anſichten in Widerſpruch. So namentlich bei unorganiſchen Verbindungen: bei dem Waſſer mit der Formel HO, der Kohlenſäure mit der Formel CO^2, der Schwefelſäure mit der Formel SO^3, dem ſ. g. Schwefelſäurehydrat mit der Formel SO^3,HO o. SHO^4, den Salzen der beiden letzteren Säuren und vielen anderen zuſammengeſetzten Körpern der Mineralchemie; ſo aber auch bei organiſchen Verbindungen. Noch urtheilten z. B., anderer Beiſpiele nicht zu gedenken, faſt alle Chemiker, der Oxalſäure komme dem Aequivalentgewichte derſelben entſprechend die Formel $C^2O^3,HO = C^2HO^4$ zu; noch glaubten Viele, die einfachere Erklärung der Umwandlung der Eſſigſäure $C^4H^4O^4$ zu Aceton ſpreche dafür, daß die Formel des letzteren richtig C^3H^3O zu ſchreiben ſei; noch hielten die Meiſten in dem Sinne der Aethyltheorie, in welchem dieſe vorzugsweiſe Eingang gefunden hatte (vgl. S. 571 ff.), daran feſt, dem Alkohol $C^4H^6O^2$ gegenüber ſei für den aus demſelben entſtehenden gewöhnlichen Aether die Formel C^4H^5O als die richtige anzunehmen. Bezüglich ſolcher Verbindungen, welche mit den für ſie allgemeiner angenommenen Formeln Ausnahmen von dem Geſetze der paaren Atomzahlen abgaben und wenn flüchtig gleichzeitig davon, daß den durch die richtigen Formeln ausgedrückten Gewichten der verſchiedenen Verbindungen im Gas-

oder Dampfzuſtand gleich große Raumerfüllung zukomme, hatten Gerhardt und Laurent behauptet, jene Formeln und damit die den kleinſten Theilchen der betreffenden Körper beizulegenden Gewichte ſeien zu verdoppeln, und nach der einen wie nach der anderen Richtung hin ſeien dann die ſcheinbaren Ausnahmen beſeitigt. Dieſe Behauptung fand damals wenig Beifall, viel Beſtreitung. Ueberwiegend war die Auffaſſung, daß die Verdoppelung ſolcher Formeln nur deßhalb vorgeſchlagen werde, um den Widerſpruch gegen die von den Neuerern aufgeſtellten aber nicht anders aufrecht zu haltenden und nicht genügend zu begründenden Anſichten hinwegzuräumen; nicht gewürdigt wurde, was Gerhardt ſchon 1842 (vgl. S. 722) als für die Ermittelung der Formeln und der ſ. g. Aequivalente des Waſſers und der Kohlenſäure in Betracht zu ziehend, was er da ſchon vom chemiſchen Geſichtspunkt aus für die Verdoppelung der Formel des Acetons, was er und Laurent dafür, daß die Kohlenſäure, die Schwefelſäure, die Oxalſäure zweibaſiſche Säuren ſeien, vorgebracht hatten. Durchſchlagend dafür, daß das lange nicht Anerkannte doch endlich zur Geltung kam, war der Nachweis, daß die Formel des Aethers, ſo wie man ſie im Vergleiche zu der des Alkohols bisher faſt allgemein als die richtige betrachtet hatte, in der That zu verdoppeln ſei.

Ich habe ſchon früher darüber berichtet, wie weittragende Vorſtellungen über die Conſtitution der organiſchen Snbſtanzen ſich an die Betrachtung gerade dieſer beiden Körper: des Aethers und des Alkohols geknüpft hatten; namentlich S. 570 ff. darüber, wie 1833 von Berzelius die Anſicht, der Aether ſei die Sauerſtoffverbindung eines zuſammengeſetzten Radicals, wie dann 1834 von Liebig in etwas anderer Deutung der Conſtitution des Aethers die Anſicht, daß er das Oxyd eines ſolchen Radicals und der Alkohol das Hydrat dieſes Oxydes ſei, in die Chemie gebracht wurde. Liebig betrachtete den Aether als aus 1 At. des Radicals Aethyl C^4H^5 und 1 At. Sauerſtoff beſtehend; Berzelius hatte ihn als aus 2 At. des Radicals C^2H^5 ($H=0{,}5$ für $C=6$ und $O=8$) und 1 At. Sauerſtoff

zuſammengeſetzt betrachtet und hielt damals und ſpäter an dieſer Meinung wie auch daran feſt, der Alkohol ſei C^2H^3O, das Oxyd eines beſonderen Radicals, nicht Aethyloxydhydrat $(C^4H^5)O,HO$ im Sinne Liebig's. Berzelius' Auffaſſung, daß der Aether und der Alkohol verſchiedene Radicale enthalten, lag wohl zunächſt die damals von ihm gehegte Ueberzeugung zu Grunde, man habe ſolchen Verbindungen die einfachſten Formeln zu geben, durch welche ſich ihre Zuſammenſetzung ausdrücken laſſe, und dann in dieſen das mit Sauerſtoff Vereinigte als Radical zu betrachten. Aber auch nach dem Verhalten beider Subſtanzen glaubte er Gründe für ſeine Betrachtungsweiſe und gegen die Liebig's beibringen zu können: ſchon 1835 den gegen Liebig's Anſicht ſpäter ſo oft wiederholten Einwurf, daß der Alkohol, wäre er wirklich ein Hydrat, bei der Einwirkung ſolcher Subſtanzen wie z. B. waſſerfreier Kalk unter Abgabe von Waſſer zu Aether werden müßte. Aus der Vergleichung der Dampfdichten von Verbindungen mit denen der in ihnen angenommenen Beſtandtheile glaubte er 1837 Beſtätigung dafür ableiten zu können, daß der Aether ſo, wie er es früher behauptet hatte, aus einem Doppelatom Radical und 1 At. Sauerſtoff beſtehe; erinnert auch Dies wieder an neuere Vorſtellungen, wie ja auch die von Berzelius damals für Alkohol und für Aether geſchriebenen empiriſchen Formeln $C^4H^{10}O$ und C^2H^6O mit den jetzt gebrauchten übereinkommen, ſo dürfen wir doch nicht vergeſſen, daß die zwei Atome Radical, die er im Aether annahm, anderer Art waren als das in dem Alkohol angenommene Radicalatom. — Liebig's Anſicht war damals, war in den zunächſt folgenden Jahren die vorzugsweiſe verbreitete; nach ihr wie nach der vorausgegangenen, damals auch noch von Einzelnen beibehaltenen ſ. g. Aetherintheorie (vgl. S. 553) wurde die Bildung des Aethers aus Alkohol in der Art betrachtet, daß Ein kleinſtes Theilchen des letzteren Ein kleinſtes Theilchen des erſteren gebe. Als Gerhardt 1842 auf Berzelius' Vorſtellung inſofern zurückkam, daß auch er da die Nothwendigkeit, die Formel des Aethers der des Alko-

hols gegenüber zu verdoppeln, und die Bildung von 1 Aeq. Aether aus 2 Aeq. Alkohol behauptete, konnte er für diese Behauptung allerdings keine Gründe anführen, die dem chemischen Verhalten des ersteren Körpers oder dem bei der Entstehung desselben zu Beobachtenden entnommen gewesen wären. Die entgegenstehende ältere Ansicht blieb noch die im Allgemeinen angenommene, auch noch nachdem in der Weiterführung der damals bereits begonnenen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Siedepunkt bei chemischen Verbindungen Schröder 1844 aus der annähernden Gleichheit der Siedepunkts-Differenzen geschlossen hatte, der Aether entstehe aus dem Alkohol eben so wie sonst s. g. zusammengesetzte (Aethyl-) Aetherarten aus den entsprechenden Säurehydraten. Noch 1848 glaubte L. Gmelin dem Aether die Formel C^4H^5O ($H=1$, $C=6$, $O=8$; die des Alkohols $C^4H^6O^2$ geschrieben) belassen zu sollen. Die bis dahin unentschiedene Frage über die wahre Molecularformel des Aethers entschieden 1850 die Resultate, welche Williamson bei Versuchen über die Einwirkung der Jodverbindung des in einem Alkohol anzunehmenden Radicals auf die von einem anderen Alkohol sich ableitende Kaliumverbindung erhielt; was bei der Darstellung eines Aethers aus Einem der bisher bekannt gewordenen Alkohole zweifelhaft geblieben war: ob zu der Bildung von 1 Mol. des ersteren 1 oder 2 Mol. des letzteren beitragen, war es nicht mehr, als Williamson von zwei verschiedenen Alkoholen ausgehend Verbindungen kennen lehrte, die sich dem gewöhnlichen Aether und den anderen s. g. einfachen Aetherarten ganz an die Seite, mit ihnen in Eine Reihe stellen und doch unzweifelhaft Reste des einen und des anderen Alkohols enthalten, oder deren Molecul zu bilden zwei Molecüle Alkohol: je eines von jedem der beiden angewendeten Alkohole in Wechselwirkung getreten sein müssen. Auf weitere Einzelheiten des Williamson'schen Verfahrens zur Hervorbringung solcher Verbindungen, s. g. gemischter Aether, und darauf, wie sich sofort die Erkenntniß anschloß, daß dieselben

sich auch noch in anderer Weise bilden können, brauche ich hier nicht einzugehen; auch nicht auf Angaben darüber, wie der Versuch mißlang, jetzt noch die s. g. einfachen Aether mit den vorher ihnen beigelegten Formeln als einfachere, die s. g. gemischten Aether als durch Vereinigung der ersteren unter einander entstehende complicirtere Verbindungen zu betrachten. Aber daran ist hier zu erinnern, daß das in Williamson's Untersuchung zu Anwendung gekommene Princip; wie auf die richtigen Formeln bisher meist in möglichst einfacher Weise aufgefaßter Verbindungen durch die Vergleichung der letzteren mit ganz ähnlichen s. g. gemischten geschlossen werden könne, alsbald sich auch für andere Körperclassen als die vorbesprochenen Aether nutzbar erwies: ein neuer Beweis für die Bibasicität der Oxalsäure und der Kohlensäure, und dafür daß man die zuerst den Aethern derselben gegebenen Formeln zu verdoppeln habe, wurde 1850 von Chancel durch die Darstellung der s. g. gemischten (Aethyl und Methyl enthaltenden) Aether der genannten Säuren erbracht; ein neuer Beweis dafür, daß die früher dem Aceton beigelegte Formel zu verdoppeln sei, 1851 von Williamson durch die Darstellung eines s. g. gemischten Acetons.

In dieser Weise kam es mehr und mehr zu Geltung, daß man im Allgemeinen für flüchtige Verbindungen solche Formeln als die Zusammensetzung und das relative Gewicht der kleinsten Theilchen der ersteren richtig ausdrückend anzunehmen habe, welche gleich großer Raumerfüllung im Gas- oder Dampfzustand entsprechen; und das Zutreffen des Gesetzes der paaren Atomzahlen bei diesen Formeln, und namentlich auch bei denen, welche jetzt als berichtigte in Aufnahme kamen, ließ dieses Gesetz allgemeiner noch als vorher auch für nicht flüchtige Verbindungen als Kriterium dafür betrachten, ob die ihnen beigelegten Formeln zulässige seien. Was jetzt für Verbindungen — zunächst vorzugsweise für organische — anerkannt wurde, bei welchen nur Eine Art kleinster Theilchen in Betracht kam, wurde aber nun bald von der Mehrzahl der Chemiker auch als gültig zugestanden

für unzerlegbare und dieſen ſich ähnlich verhaltende zuſammengeſetzte Subſtanzen, unter Zuſtimmung dazu, daß hier zweierlei kleinſte Theilchen zu unterſcheiden ſeien: die Molecüle als die kleinſten einen Körper im freien Zuſtande zuſammenfügenden und die Atome als die kleinſten in Verbindungen desſelben eingehenden Theilchen. Dieſe Unterſcheidung war bisher noch nicht zu Annahme gekommen; ſelbſt für zuſammengeſetzte Subſtanzen der eben erwähnten Art war ſie den meiſten Chemikern, und auch Solchen die ſich ſonſt den neueren Anſichten nicht verſchloſſen, als etwas Unzuläſſiges erſchienen; das Geſetz der paaren Atomzahlen war als für dieſe Subſtanzen und für unzerlegbare nicht gültig betrachtet worden. Wie Laurent 1845 und 1846 von den Molecülen des Chlors Cl^2, des Cyans C^4N^2 ($C = 6$, $N = 14$ für $H = 1$) u. a. die Atome als nur das halb ſo große Gewicht beſitzend und durch die Zeichen und Formeln Cl, C^2N u. ſ. w. auszudrückend unterſchieden hatte, wurde S. 728 f. beſprochen; doch war auch L. Gmelin noch 1847 der Anſicht geweſen, dem Cyan komme auch für den freien Zuſtand desſelben die Formel C^2N zu und es beſonders gebe eine von den Ausnahmen von dem Geſetze der paaren Atomzahlen ab, die nicht wohl zu heben ſein dürften. Wie auch dieſe, von Laurent erneuerte Unterſcheidung als eine unabweisbare zu Anerkennung kam, knüpfte ſich an die Darſtellung und Unterſuchung ſ. g. zuſammengeſetzter Radicale im freien Zuſtand, und zwar ſolcher, deren Molecüle ſich nicht ſo leicht, wie das des Cyans, in die ſie zuſammenſetzenden Atome ſpalten.

Die Alkoholradicale waren die Körper, an welchen die Chemiker die Nothwendigkeit dieſer Unterſcheidung lernten. — Die Verwirklichung Deſſen, was Liebig bereits 1834 (vgl. S. 571) bei der Annahme des Radicals Aethyl C^4H^5 ($C = 6$, $H = 1$) in dem Aether und dem Alkohol vergeblich angeſtrebt aber als ein doch noch zu Erreichendes betrachtet hatte: die Iſolirung des Aethyls ließ allerdings noch lange auf ſich warten. In der durch Löwig's Verſuche über die Einwirkung des Kaliums auf Aethylchlorür 1838 erregten Hoffnung, hier-

bei werde Aethyl frei, fand man ſich getäuſcht; das Aethyl war auch noch nicht iſolirt, als Laurent 846 (in der S. 726 ff. beſprochenen Abhandlung) ſich dahin ausſprach, dem Aethyl, wenn es für ſich exiſtiren könne, werde die Formel C^8H^{10} zukommen. Die Iſolirung des Aethyls und anderer Alkoholradicale gelang erſt ſpäter. Nachdem durch Frankland und Kolbe 1848 bei Verſuchen, aus dem Aethylcyanür mittelſt Kalium das Aethyl abzuſcheiden, ein Gas von der Zuſammenſetzung des Methyls erhalten worden war und Kolbe dieſen Körper 1849 auch als ein bei der Zerſetzung der Eſſigſäure durch den electriſchen Strom entſtehendes Product kennen gelehrt hatte, zeigten, von 1849 an, Frankland's Unterſuchungen, wie das Aethyl, wie andere Alkoholradicale aus den Producten der Einwirkung von Zink auf die Jodverbindungen dieſer Radicale iſolirt werden können. Wohl wurden zunächſt die kleinſten Theilchen dieſer Körper: des Methyls, des Aethyls, des Amyls u. ſ. w. als durch die Formeln C^2H^3, C^4H^5, $C^{10}H^{11}$ u. ſ. w. zu repräſentirend betrachtet; durch Formeln, welche nur halb ſo großer Raumerfüllung im Gas- oder Dampfzuſtand als die ſonſt gewöhnlich vorkommende entſprechen, und die dem Geſetz der paaren Atomzahlen entgegen ſind. Aber was nun, 1850, von Gerhardt, dann von A. W. Hofmann, von Wurtz behauptet wurde, daß dieſen Kohlenwaſſerſtoffen nach dem chemiſchen Verhalten derſelben, nach den Siedepunktsdifferenzen die der normalen Raumerfüllung und dem eben erwähnten Geſetze entſprechenden verdoppelten Formeln zuzutheilen ſeien, fand, wenn es auch damals durch Frankland und durch Kolbe beſtritten wurde, mehr und mehr Zuſtimmung; was die erſteren Chemiker als das Richtige anſahen, was Laurent 1850 dahin erläuterte, daß bei dem Freiwerden eines ſ. g. Alkoholradicals je zwei Atome desſelben ſich zu Einem kleinſten Theilchen des Körpers im freien Zuſtande desſelben vereinigen, was Hofmann (welcher die Realiſirung des Gedankens auch, aber ohne das gehoffte Reſultat zu erzielen, verſuchte) und Brodie da vorausſahen: daß auch wohl zwei Atome ver-

ſchiedener Alkoholradicale ſich zu Einem kleinſten Theilchen eines im freien Zuſtand auftretenden Körpers vereinigen können, — es wurde 1855 durch Wurtz' Darſtellung der ſ. g. gemiſchten Alkoholradicale beſtätigt.

Daß den Alkoholradicalen, je nachdem ſie im freien Zuſtand oder in Verbindungen enthalten ſind, zwei verſchiedene Formeln, die Gewichte von zweierlei kleinſten Theilchen ausdrückend, zukommen, wurde jetzt von den Meiſten als feſtgeſtellt beurtheilt. Jetzt gewann die von Laurent vertretene Vorſtellung von den Moleculargewichten und den Atomgewichten, und wie dieſe auch bei dem nämlichen Körper zu unterſcheiden ſeien, wachſende Beachtung. Was man bisher für das Cyan, für unzerlegbare Körper noch nicht zugeſtanden hatte: daß je zwei, daß überhaupt mehrere gleichartige Atome zur Bildung Eines kleinſten Theilchens eines Körpers, ſo wie dieſer im freie nZuſtand exiſtirt, zuſammentreten können, Das wurde nach der Entſcheidung der Frage über die Conſtitution der freien Alkoholradicale von den Meiſten nicht mehr in Abrede geſtellt und die Formeln $(C^2N)^2$, Cl^2, H^2 u. ſ. w. wurden als wirklich dem freien Cyan, dem freien Chlor oder Waſſerſtoff zukommend anerkannt. Doch kamen da die von Gerhardt und im Anſchluß an Deſſen Anſicht von Laurent dem Kohlenſtoff, dem Sauerſtoff und den vom letzteren ſich ähnlich verhaltenden Elementen beigelegten, denen der meiſten anderen Elemente gegenüber im Vergleiche zu den früheren Annahmen verdoppelten Atomgewichte noch nicht, ſo wenig als vorher (vgl. S. 731 f.), in allgemeineren Gebrauch.

Die Ueberzeugung, daß die von ihnen angenommenen (die verdoppelten) Atomgewichte den eben genannten Elementen wirklich zukommen, hatte indeſſen den Vorkämpfern der neueren Anſichten bald Grund dafür abgegeben, der Typentheorie, ſo wie dieſe von Dumas 1840 dargelegt worden war (vgl. S. 617 f.), nicht zuzuſtimmen; und die Ermittelung jener Atomgewichte zuſammen mit Dem, was bezüglich der Beilegung berichtigter

Molecularformeln an mehrere Körper erkannt wurde, bot dann Anhaltspunkte dafür, in anderer Weiſe die Zuſammenſetzungen verſchiedener Verbindungen zu vergleichen und namentlich die von complicirteren Verbindungen auf die von einfacheren zu beziehen. — Dumas hatte es als möglich angeſehen, die Verbindungen durch Zutheilung an gewiſſe ſ. g. mechaniſche Typen und weitere Eintheilung jedes derſelben in ſ. g. chemiſche Typen zu claſſificiren, und als demſelben mechaniſchen Typus zugehörig alle diejenigen Verbindungen betrachtet, welche in ihren kleinſten Theilchen, nämlich den die Zuſammenſetzung derſelben ausdrückenden Formeln, die nämliche Anzahl von Aequivalenten unzerlegbarer Körper enthalten; für die da in Betracht kommenden Elemente in Uebereinſtimmung mit Dem, was wir jetzt noch unter den Aequivalenten derſelben verſtehen, hatte er den Alkohol $C^4H^6O^2$ und die Eſſigſäure $C^4H^4O^4$ ($C = 6$, $O = 8$ für $H = 1$) demſelben mechaniſchen Typus eingereiht. Als Gerhardt 1842 (vgl. S. 721 ff.) zu dem Reſultate kam, daß die bisher für Kohlenſtoff und Sauerſtoff angenommenen Atomgewichte zu verdoppeln ſeien, und er die ſo verdoppelten Gewichte als die wahren Aequivalentgewichte dieſer Elemente bezeichnete, ſprach er ſich dagegen aus, daß Alkohol und Eſſigſäure, jetzt C^2H^6O und $C^2H^4O^2$ ($C = 12$, $O = 16$ für $H = 1$) Glieder desſelben Typus ſeien, weil ſie verſchiedene Anzahlen von Aequivalenten der ſie zuſammenſetzenden Elemente enthalten.

Andererſeits ergaben ſich jetzt ſolche Verbindungen als die nämliche Anzahl von Atomen in ihren kleinſten Theilchen enthaltend, welche man früher als auch in dieſer Beziehung ſehr ungleich conſtituirte angeſehen hatte. Auf Grund der jetzt von ihm angenommenen Atomgewichte ſtellte Laurent ſchon 1846 in der S. 726 ff. beſprochenen Abhandlung mit dem Waſſer HHO einerſeits ſ. g. Metalloxydhydrate HMO und waſſerfreie Metalloxyde MMO, andererſeits das ſ. g. Hydrat der unterchlorigen Säure ClHO, die ſ. g. waſſerfreie unterchlorige Säure ClClO und Salze dieſer Säure ClMeO zuſammen. Was hier für einfachere Verbindungen verſucht war: ſie als in analoger Weiſe

zuſammengeſetzt zu betrachten, wurde auch für complicirtere angeſtrebt. Damals ſchon in der Art, daß man auch Atomgruppen als unzerlegbare Atome in einfacheren Verbindungen erſetzend anſah; wie denn Laurent 1846 der ſoeben in Erinnerung gebrachten Zuſammenſtellung verſchiedener Verbindungen mit Waſſer HHO auch die des Alkohols EtHO und des Aethers EtEtO (wo Et die als Aethyl benannte Atomgruppe bedeutete) hinzufügte; aber zunächſt namentlich bei chemiſch ſich ähnlich verhaltenden Verbindungen. Bereits 1845*) hatte Laurent Salzen derſelben Säure, welchen damals ſehr unter ſich abweichende Formeln beigelegt waren, (den ſchwefelſauren Salzen auch ſo verſchiedener Baſen, wie Eiſenoxydul und Eiſenoxyd, und ſelbſt ſchwefelſauren Doppelſalzen) Formeln von übereinſtimmendem Muſter zu geben verſucht, indem er die Möglichkeit annahm, dasſelbe Metall könne in verſchiedenen Verbindungen mit verſchiedenen ſ. g. Atomgewichten enthalten ſein (die Unterſcheidung von Fe und fe wurde damals von ihm gemacht) und Bruchtheile ſ. g. Atomgewichte verſchiedener Metalle können zuſammen wie 1 Atomgewicht Eines Metalles in Verbindungen eingehen. Welche übele Beurtheilung auch damals und noch einige Zeit ſpäter ſolche Annahmen fanden, wir haben ihrer hier zu gedenken als Zeugniß dafür abgebend, wie es damals ſchon drängte, auch anſcheinend ſehr ungleichartige Verbindungen als doch im Weſentlichen nach dem nämlichen Muſter zuſammengeſetzt zu erfaſſen, und dieſes Streben führte bald dahin, nochmals in einer, der Hauptlehre der Radicaltheorie mindeſtens einigermaßen ſich wieder nähernden Weiſe complicirtere Verbindungen als in der Beziehung zu einfacheren ſtehend zu betrachten, daß unzerlegbare Atome in den letzteren durch Atomgruppen in den erſteren erſetzt ſeien, und zwar durch Atomgruppen, welchen nicht etwa, (ſo wie z. B. der Unterſalpeterſäure oder einer Atomgruppe von der Zuſammenſetzung derſelben) das Vermögen zuerkannt war, Elemente im eigentlichen Sinne

*) Vgl. Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XX, p. 851.

des Wortes (unter Belaſſung des chemiſchen Charakters der Verbindung) zu ſubſtituiren.

In der Aufſtellung der ſ. g. neueren Typentheorie, deren Ausbildung wir jetzt zu verfolgen haben, wurde Dies verſucht. Was dieſe in der eben angedeuteten Weiſe leiſten wollte, war ſchon lange vorher verſucht worden. Die Radicaltheorie beruhte bereits auf der Vergleichung complicirter zuſammengeſetzter organiſcher Subſtanzen mit einfacher zuſammengeſetzten unorganiſchen, auf der Beziehung der erſteren auf die letzteren unter Annahme, daß in jenen Zuſammengeſetztes an der Stelle von Unzerlegbarem in dieſen ſtehe; und noch weiter war in ſolcher Beziehung — gleichfalls unter der Annahme, daß zuſammengeſetzte Körper in ähnlichen Verbindungsformen an der Stelle von einfachen ſtehen können — die ſ. g. erweiterte Waſſerſtoffſäurentheorie oder Binartheorie der Salze gegangen, welche auch die Hydrate ſauerſtoffhaltiger Säuren und die Salze der letzteren als den einfachſt zuſammengeſetzten Waſſerſtoffſäuren und den von denſelben gebildeten Salzen analoge Verbindungen betrachtet: die erſteren Körper, wie man ſich ſpäter ausdrückte, auf die letzteren bezogen hatte. Aber ſo, wie der neue Verſuch ſich geſtaltete, unterſchied er ſich doch weſentlich von ſeinen Vorläufern.

Ich hatte S. 709 f. daran zu erinnern, wie unſicher es nach der Aufſtellung der Typentheorie war, welche Atomgruppen von den Anhängern dieſer Theorie als zuſammengeſetzte Radicale zu betrachten ſeien. Der Begriff ſolcher Radicale erhielt ſich immer noch als ein zuläſſiger und ſelbſt nothwendiger; weniger gegen die Beibehaltung dieſes Begriffes als gegen die ausgedehnte Anwendung deſſelben und namentlich gegen die Art und Weiſe, in welcher dem dualiſtiſchen Syſtem gemäß von ihm zur Annahme einer großen Zahl hypothetiſcher Körper Gebrauch gemacht worden war, richtete ſich die Bekämpfung durch die Vertreter des unitariſchen Syſtemes. Aber wie auch dieſe Letzteren (vgl. S. 713 f.) das kleinſte Theilchen jeder Verbindung als etwas ganz in ſich Zuſammenhängendes hinſtellten und dafür

eine Auffassung beanspruchten, die von der bisher für wahr gehaltenen Betrachtung jedes solchen Theilchens als etwas aus zwei gesonderten Theilen Bestehenden ganz verschieden sei: davon, daß das so Zusammenhängende in sich gegliedert sei, kamen auch sie nicht ab. Nur in unbestimmter Weise war zwar bei Dumas' Versuch einer Typentheorie (S. 617 ff.) über die Lagerung der Atome innerhalb solcher Theilchen von Verbindungen gesprochen, höchstens angegeben worden, für welche Verbindungen eine ähnliche Lagerung der Atome anzunehmen sei ohne diese zu präcisiren, aber die Abhängigkeit der Eigenschaften einer Verbindung von der Lagerung der in ihr enthaltenen elementaren Atome war doch ausdrücklichst hervorgehoben worden. Bestimmter hatte sich Laurent bei der Aufstellung seiner Kerntheorie (vgl. S. 610 f.) darüber ausgesprochen, wie man sich die Lagerung der ein kleinstes Theilchen einer Verbindung zusammensetzenden Atome zu denken habe: welche Atome als im Kern befindlich, welche als an denselben angelagert zu betrachten seien. Die Kerntheorie war eigentlich nicht der unitarischen Lehre entsprechend gewesen; später, wo Laurent zu den Repräsentanten der letzteren gehörte, trat die Auffassung des Kernes und des ihm Angelagerten als wirklich gesondert in einer Verbindung existirender Theile derselben mehr zurück. Etwas einerseits darauf, wie man sich die Gliederung von Verbindungen denken könne, andererseits auf die Beachtung von Atomgruppen als Partien, wenn gleich nicht gesonderten Bestandtheilen einer Verbindung Gehendes trat auch 1843 *) bei Laurent hervor in Dessen damals versuchter Classification der organischen zugleich mit unorganischen Verbindungen nach gewissen Abtheilungen, die man wohl als je Verbindungen von gleichem Typus einschließend auffassen könnte, in welchen verschieden zusammengesetzte Atomgruppen an derselben Stelle stehen und mit dem nämlichen Anderen vereinigt seien. — Weniger Beachtung schenkte Gerhardt damals Dem, was sich als die Gliederung des

*) Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XVII, p. 311.

Molecules eine Verbindung bezeichnen läßt, und die empiriſchen Molecularformeln gebrauchte er in ſeinem, 1844 und 1845 veröffentlichten Précis de chimie organique lieber als ſolche, welche Etwas bezüglich dieſer Gliederung andeuten. Er habe in dieſem Werke, ſagte Gerhardt in dem Vorworte zu demſelben, den ſ. g. rohen Formeln den Vorzug gegeben, er habe chemiſche Typen angenommen, um deſto leichter zu allgemeinen Geſetzen zu gelangen, welche von allen Theorien über im Voraus angenommene Neigungen der Atome vollkommen unabhängig ſeien; er ſei mit rationellen Formeln ſparſam geweſen, nicht als ob er in der ganzen organiſchen Chemie lediglich Zuſammenſetzungsverhältniſſe zwiſchen Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Stickſtoff und Sauerſtoff finden möchte, ſondern deßhalb, weil dieſe Zahlenverhältniſſe die einzige poſitive Sache ſeien, über welche man ſich allgemein verſtändigen könne. Noch gegen den Schluß des genannten Werkes hin erörterte Gerhardt, die Gruppirungen der Elemente in den Verbindungen oder die Conſtitution derſelben, welche man durch die rationellen Formeln auszudrücken ſuche, ſeien zwar auch zu beachten, aber die Conſtitution der Körper laſſe ſich nur in relativer Weiſe erkennen; jede rationelle Formel ſei nur der Ausdruck einer Metamorphoſe des betreffenden Körpers, einer Reaction, und je nach den Vorgängen, die man ausdrücken wolle, können verſchiedene rationelle Formeln, bis in's Unendliche umgeändert, anwendbar ſein; und doch mußte auch Gerhardt hier ſich dahin ausſprechen, das Verhalten ſolcher Verbindungen, welche (wie die Amide oder die ſ. g. zuſammengeſetzten Aetherarten) aus gewiſſen Subſtanzen (Ammoniak oder Alkoholen und Säuren) unter Ausſcheidung beſtimmter Elemente (der des Waſſers) entſtehend Reſte (vgl. S. 712) der erſteren in ſich enthalten: bei Zuführung dieſer Elemente wieder jene Subſtanzen zu geben, ſcheine zu beweiſen, daß die Reſte in jenen Verbindungen bis zu einem gewiſſen Grade noch dieſelbe Anordnung ihrer Elemente haben, wie ſie in den Subſtanzen, aus denen ſie ſtammen, iſt. — Die Frage über die innere Gliederung der zuſammengeſetzten Mole-

cüle behielt Laurent fortdauernd festen im Auge; so wenn er 1845 in verschiedenen Abhandlungen*) sich dahin aussprach, in den complicirteren Verbindungen habe man, er sei davon überzeugt, nicht Eine Gruppe von Atomen sondern gewiß mehrere, aber zu der Auffindung derselben komme man auf dem von den Chemikern bisher eingeschlagenen Wege nicht, und wieder hervorhob, die Aneinanderordnung der Atome im Molecul sei, wie er schon lange vermuthet habe, sicherlich von größerem Einfluß auf die Eigenschaften der Materie, als die Natur der Atome. Dieser Ueberzeugung gab Laurent noch in seinem, unbeeinflußt von Gerhardt's Aufstellung der s. g. neueren Typentheorie abgefaßten letzten Werke**) Ausdruck, wo er als etwas wohl zu Beweisendes anerkannte, daß allerdings für die Aneinanderlagerung der elementaren Atome eine Prädisposition vorhanden sei, welche die chemischen Eigenschaften gewisser Verbindungen zu erklären gestatte; in den Nitroverbindungen mit den sie auszeichnenden Eigenschaften, in den Verbindungen bestimmter Säuren, bestimmter organischer Basen u. s. w. müssen bestimmte Gruppen von Atomen enthalten sein, auf deren Vorhandensein das der Eigenschaften, welche die betreffenden Verbindungen charakterisiren, beruhe, aber diese Aneinanderordnung an sich für einzelne Verbindungen und die in ihnen enthaltenen Gruppen zu ermitteln, sei unmöglich und man könne nur erkennen, ob sie für einen gewissen Körper die nämliche sei, wie für einen gewissen anderen. — Eine Auffassung der chemischen Verbindungen zu geben, welche nach der Meinung vieler Chemiker wirklich Etwas bezüglich der Aneinanderordnung der elementaren Atome oder der Atomgruppen lehre und welche jedenfalls von dem größten Einflusse dafür gewesen ist, zu was spätere Forschung in dieser Richtung geführt hat, fiel jedoch nicht Laurent, sondern Gerhardt zu; diese Auffassung war die so eben schon erwähnte Beziehung verschiedener Verbindungen auf gewisse Grundtypen.

*) Z. B. Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXI, p. 860 u. 1414.

**) Méthode de chimie; namentlich p. 321 ss. u. 392 ss.

Was die Verbindungsformen angeht: in welcher Anzahl und nach welchem Verhältniſſe die Beſtandtheile der Verbindungen in dieſen enthalten ſeien, war bis gegen die Mitte des vierten Decenniums unſeres Jahrhunderts in der Art aufgefaßt worden, daß jede Verbindung aus zwei, ſelbſt noch zuſammengeſetzten oder unzerlegbaren Beſtandtheilen zuſammengefügt ſein müſſe; und faſt eben ſo oft als Dieſes war in dem Vorhergehenden in Erinnerung zu bringen, daß mit dem Aufkommen und der Ausbildung der Subſtitutionslehre Bekämpfung jenes früheren Dogma's verknüpft war. Man ſchreibe doch der Natur gar kleinliche Verhältniſſe zu, meinte Gerhardt 1848 in ſeiner Introduction à l'étude de la chimie, wenn man ihr Schöpfungsvermögen auf die Hervorbringung von Verbindungen nach einem einzigen Zuſammenfügungs-Typus: dem von der electrochemiſchen Doctrin ſtatuirten beſchränkt ſein laſſe; die Typen ſeien gewiß zahlreicher. Aber von einer unbeſtimmten Vielfachheit der Verbindungsformen oder Typen zu der Erkenntniß einer kleineren beſtimmten Anzahl derſelben zu gelangen, wendete ſich bald die Richtung, in welcher die den neueren Anſichten gemäß ſich weiter entwickelnde Wiſſenſchaft Ueberſichtlichkeit für die Betrachtung verſchiedener Verbindungen, Erkenntniß der Beziehungen zwiſchen einzelnen derſelben zu erlangen ſuchte.

Wie Laurent bereits 1846 Verbindungen der verſchiedenſten Art: ſ. g. Metalloxydhydrate und waſſerfreie Metalloxyde, einzelne waſſerfreie Säuren, die ſ. g. Hydrate und die Salze derſelben, Alkohol und Aether mit Waſſer HHO als an der Stelle von Waſſerſtoff in dieſem Anderes enthaltend zuſammengeſtellt hatte, darüber wurde S. 743 berichtet. — An dieſe Art der Gruppirung und Vergleichung verſchiedener Körper ſchloſſen ſich zunächſt, aber weiter gehend und ſpäter allgemeiner Anerkanntem in mehrfacher Hinſicht vorgreifend, die Betrachtungen an, welche Sterry Hunt 1848 und 1849*) über die Bezieh-

*) American Journal of Science and Arts, 2. series, Vol. V, p. 265; Vol. VI, p. 173; Vol. VII, p. 399 u. Vol. VIII, p. 89. Vgl.

ungen verschiedener Verbindungen unter einander und complicirter zusammengesetzter auf einfachere, und über die Classification der chemischen Verbindungen vorbrachte. Damals schon stellte dieser Forscher das Wasser H^2O^2 ($H=1$, $O=8$, $C=6$, $N=14$) als das Anfangsglied der homologen Reihe der Alkohole $(C^2H^2)^n, H^2O^2$ hin, ebenso wie den Wasserstoff H^2 als das Anfangsglied einer Reihe homologer Kohlenwasserstoffe: des Sumpfgases u. s. w. Damals schon sprach er aus, daß die sauerstoffhaltigen sauren und salzigen Verbindungen sich auf den Typus H^2O^2 beziehen lassen, und an die Betrachtung, wie die einbasische Salpetersäure als $(NO^4H)O^2$ sich von dem Wasser H^2O^2 ableite, knüpfte er die Voraussagung der Existenz der s. g. wasserfreien Salpetersäure $(NO^4)^2O^2$. Verschiedene Kohlenwasserstoffe, chlorhaltige Derivate derselben u. a. bezog Hunt auf den Typus H^2; Vervielfachungen des letzteren Typus schlug er damals vor, um verschiedene Chlorverbindungen — aber anders, als man Dies später that — auf sie beziehen zu können, und wie er die einbasischen Säuren auf 1 Mol. Wasser H^2O^2 bezog, nahm er auch schon — doch gleichfalls in einer mit den späteren Vorstellungen nicht übereinstimmenden Weise — für die Ableitung der zweibasischen Säuren zwei, für die der dreibasischen drei Mol. Wasser in Anspruch. Diese in Nord-Amerika veröffentlichten Betrachtungen übten indessen in Europa nicht irgend erhebliche Wirkung aus; dafür, daß sie hätten Geltung gewinnen können, fehlte wiederum, daß sie im Zusammenhange mit wichtigen Erweiterungen des empirischen Wissens vorgebracht oder doch auf neue solche Erweiterungen gestützt gewesen und unter dem Eindrucke der letzteren von den Chemikern beurtheilt worden wären.

Mit größerer Wirkung wurde die durch Laurent versuchte Art der Vergleichung verschiedener Verbindungen mit Wasser bald und in weitergehender Weise von Williamson wieder aufgenommen, nachdem Dieser 1850 die Beziehung, in welcher

---

Hunt's Reclamation seines Antheiles an der Begründung der neueren Typentheorie in Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. LII, p. 247.

der Aether zum Alkohol ſteht, außer Zweifel geſetzt hatte (vgl. S. 738). In einer Abhandlung über die Aetherbildung*) legte Williamſon 1851 dar, daß, ſo wie Alkohol $\overset{H}{C^2H^5}O$ und Aether $\overset{C^2H^5}{C^2H^5}O$ als Waſſer $\overset{H}{H}O$, in welchem 1 bez.-w. 2 At. Waſſerſtoff durch die Atomgruppe C^2H^5, das Aethyl, Erſetzung gefunden haben, zu betrachten ſeien, ſo man nach den Beziehungen der Eſſigſäure zum Alkohol auch die erſtere als $\overset{C^2H^3O}{H}O$ zu betrachten habe: als Waſſer, in welchem 1 At. Waſſerſtoff durch die als Othyl bezeichnete Atomgruppe C^2H^3O erſetzt ſei; in der Eſſigſäure wurde jetzt ein ſauerſtoffhaltiges Radical angenommen, in ſeiner Beziehung zu dieſer Säure derjenigen entſprechend, als in welcher zu der Benzoëſäure ſtehend nahezu 20 Jahre früher (vgl. S. 566 f.) in der letzteren das ſauerſtoffhaltige Benzoyl als Radical angenommen worden war. Das hier angewendete Verfahren, die rationelle Conſtitution von Verbindungen durch Vergleichung derſelben mit Waſſer anzugeben, ſcheine ihm, ſagte da Williamſon, weithin ſich erſtreckender Ausdehnung fähig, und er ſtehe nicht an zu ſagen, daß die Einführung desſelben zur Vereinfachung unſerer Anſichten ſich nützlich erweiſen werde, indem dann ein feſter Anhaltspunkt, ein gleichförmiger Maßſtab für die Vergleichung von Verbindungen zur Beurtheilung derſelben gegeben ſei. Und in demſelben Jahre legte er in einer Abhandlung über die Conſtitution der Salze**) dar, daß ſeiner Anſicht nach für alle unorganiſchen und für die beſtbekannten organiſchen Verbindungen die Beziehung derſelben auf eine einzige Verbindungsform, einen einzigen Typus genüge: auf den Typus des Waſſers $\overset{H}{H}O$; in einigen Fällen ſei die Beziehung auf ein Multiplum dieſer Formel des Waſſers nöthig. So ſeien

*) Quarterly Journal of the Chemical Society, Vol. IV, p. 229; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXI, S. 73.

**) Aus der Chemical Gazette f. 1851 im Quart. Journ. of the Chem. Soc., Vol. IV, p. 350.

die Metalloxyde und die ſ. g. Hydrate derſelben als $\overset{Me}{Me}O$ und $\overset{H}{Me}O$ auf Waſſer $\overset{H}{H}O$ zu beziehen, ſo die Alkohole und die (ſ. g. einfachen) Aether, ſo aber auch die Säuren und ihre Salze: die Eſſigſäure z. B. gemäß der ſo eben angegebenen Betrachtungsweiſe, nach welcher auch eine Verbindung $\overset{(C^2H^3O)}{(C^2H^3O)}O$ exiſtiren könne: waſſerfreie Eſſigſäure, die zu dem ſ. g. Eſſigſäurehydrat in derſelben Relation ſtehen würde, wie der Aether zum Alkohol, und in dieſer Relation (die beiden Waſſerſtoffatome des Waſſers durch Atomgruppen erſetzt enthaltend) ſtehen alle ſ. g. waſſerfreien Säuren zu ihren Hydraten (Waſſer, in welchem nur 1 At. Waſſerſtoff durch eine ſäurebildende Atomgruppe erſetzt ſei). Wie dann die Salze von Säuren, wie die Aether derſelben zu betrachten ſeien, bedurfte kaum beſonderer Darlegung; und dafür, wie Williamſon ſeine Anſicht auf unorganiſche Säuren und die Salze derſelben erſtrecken zu können glaubte, genügte, daß er in der Salpeterſäure 1 At. Waſſerſtoff im Waſſer als durch die, in organiſchen Verbindungen ſo oft an die Stelle von Waſſerſtoff tretende Atomgruppe NO^2 erſetzt anſah, dem ſalpeterſauren Kali die Formel $\overset{NO^2}{K}O$ beilegte, die ſ. g. Hydrate der verſchiedenen Säuren des Chlors als $\overset{Cl}{H}O$, $\overset{(ClO)}{H}O$, $\overset{(ClO^2)}{H}O$, $\overset{(ClO^3)}{H}O$ formulirte (es iſt wohl unnöthig, zu erinnern, daß die chemiſchen Zeichen hier immer die Gerhardt'ſchen Atomgewichte bedeuteten). Aber ſpäter allgemeiner angenommene Betrachtung vorbereitend war namentlich noch, wie Williamſon mehrbaſiſche Säuren auf die vervielfachte Formel des Waſſers zu beziehen anfing: das ſ. g. Hydrat der zweibaſiſchen Schwefelſäure und die Kaliſalze derſelben auf die verzweifachte Formel des Waſſers, $\overset{H^2}{H^2}O^2$, unter Annahme, daß ſchweflige Säure ein des Eintretens an die Stelle von Waſſerſtoff fähiges Radical

ſei, indem er die Formeln jener Verbindungen $\frac{(SO^2)}{H^2}O^2$, $\frac{(SO^2)}{HK}O^2$, $\frac{(SO^2)}{K^2}O^2$ ſchrieb.

Auch Verbindungen, welche keinen Sauerſtoff noch an Stelle desſelben ein ihm ähnlich functionirendes Element (wie z. B. Schwefel) enthalten, glaubte Williamſon damals bezüglich der Art der Zuſammenfügung ihrer Beſtandtheile dem Waſſer $\frac{H}{H}O$ vergleichen zu können: das kurz vorher von Wurtz entdeckte Aethylamin z. B. unter Beilegung der Formel $\frac{(C^2H^5)}{N}(H^2)$ an es und unter Deutung der Entſtehung dieſer Verbindung in der Art, daß bei der Zerſetzung von 1 At. Cyanſäureäther, $\frac{(C^2H^5)}{(NC)}O$, durch 2 At. Kalihydrat, 2HKO, 1 At. Kohlenoxyd und 2 At. Waſſerſtoff ihre Stellen wechſeln und ſo Aethylamin und kohlenſaures Kali $\frac{(CO)}{K^2}O^2$ ſich bilden. Dieſe Betrachtungsweiſe trat aber zurück vor einer anderen, gerade auf die Bekanntſchaft mit einer größeren Zahl von Gliedern der Claſſe von Verbindungen geſtützten, zu welcher auch das Aethylamin gehört.

Die Exiſtenz von Baſen, welche aus 1 Aeq. eines Alkoholradicals und 1 Aeq. Amid NH^2 ſich zuſammenſetzend den Charakter des Ammoniaks beſitzen müßten und ſich dem letzteren ganz ähnlich verhalten würden, war durch Liebig 1839*) vorausgeſehen worden. Als ſo conſtituirt betrachtete auch Wurtz das Aethylamin und die ihm homologen Baſen, als er dieſe Verbindungen 1849**) mittelſt Einwirkung von Kalihydrat auf die Aether der Cyan- und der Cyanurſäure und auf gewiſſe, von ihm entdeckte und als dem Harnſtoff homolog aufgefaßte Sub-

*) In der damals veröffentlichten, den Artikel „Baſen, organiſche“ enthaltenden Lieferung des von Liebig, Poggendorff und Wöhler herausgegebenen Handwörterbuchs der Chemie (Bd. I, S. 698 f.).

**) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXVIII, p. 223; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXI, S. 330.

ſtanzen darſtellte und kennen lehrte, aber gleichzeitig ſprach er auch aus, daß man dieſelben anſehen könne als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Waſſerſtoff durch 1 Aeq. eines Alkoholradicals erſetzt ſei. In mehrerlei Weiſe ließ ſich die Conſtitution dieſer merkwürdigen Verbindungen auslegen; trat doch ſelbſt noch eine Erinnerung an die Aetherintheorie in Dumas' Darlegung*) hervor: ſo wie durch Zufügen von einem oder mehreren Aeq. Kohlenwaſſerſtoff C^2H^2 (C = 6 für H = 1) zu Waſſer ſich verſchiedene Alkohole und verſchiedene Aether bilden, ſo können auch durch Zutreten von einem oder mehreren Aeq. jenes Kohlenwaſſerſtoffs zu Ammoniak die von Wurtz dargeſtellten neuen Baſen entſtehen. Doch gewann die Anſicht, daß dieſe Baſen Ammoniak ſeien, in welchem an der Stelle von 1 Aeq. Waſſerſtoff 1 Aeq. eines Alkoholradicals ſtehe, die Oberhand; konnten auch zunächſt nach der Darſtellung dieſer Baſen noch mehrere Deutungen der Conſtitution derſelben wie gleichberechtigte hingeſtellt werden, ſo erſchien doch bald jeder Zweifel darüber als weggeräumt, welche von dieſen Deutungen die richtigere ſei. Die von A. W. Hofmann ſchon ſeit mehreren Jahren verfolgten Unterſuchungen über flüchtige organiſche Baſen gaben bei der unabläſſigen Weiterführung derſelben die Anhaltspunkte zur Entſcheidung ab. Für ſolche Baſen und namentlich für das in Hofmann's Händen ſo oft zum Ausgangsmaterial für wichtige Entdeckungen gewordene Anilin war die Analogie ihres Verhaltens mit dem des Ammoniaks nach verſchiedenen Richtungen hin erkannt; eine Erklärung dafür bot ſich, wenn man im Anſchluß an Berzelius' Vorſtellungen (vgl. S. 613 u. 620 f.) jene Baſen als Ammoniak NH^3 und einen Paarling, das Anilin als den Kohlenwaſſerſtoff $C^{12}H^4$ als Paarling (C = 6 für H = 1) enthaltend betrachtete, und Hofmann ſelbſt ſah es 1848**) als in hohem Grade wahrſcheinlich an, daß die organiſchen Baſen

*) Compt. rend., T. XXIX, p. 203; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 342.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXVII, S. 172.

gepaarte Ammoniakverbindungen ſeien. Er ſelbſt fand jedoch dann Thatſachen, welche dieſer Auffaſſung widerſprachen: aus der Erfahrung, daß aus Anilinſalzen durch Erhitzen derſelben oder Behandlung mit waſſerentziehenden Agentien nicht ſo viel Waſſer zum Austreten zu bringen iſt als aus den entſprechenden Ammoniakſalzen, zog er 1849*), bald nach dem Bekanntwerden der von Wurtz dargeſtellten neuen Baſen, die Folgerung, daß das Anilin nicht mehr Ammoniak mit dem vollen Waſſerſtoffgehalte desſelben in ſich enthalten könne ſondern daß es richtiger ſei, es, Liebig's vorhin in Erinnerung gebrachter Anſicht gemäß, als aus Amid NH^2 und dem zuſammengeſetzten Radical Phenyl $C^{12}H^5$ beſtehend zu betrachten, oder als ein Subſtitutionsproduct des Ammoniaks: als Ammoniak, in welchem Ein Waſſerſtoffäquivalent durch Phenyl erſetzt ſei. Da auch ſchon konnte Hofmann als weitere Belege für die letztere Anſicht bietend die Reſultate anführen, welche ihm zu jener Zeit ſeine Unterſuchungen über das Verhalten des Anilins und des Ammoniaks zu den Bromverbindungen der Alkoholradicale ergeben hatten. Nach der von Hofmann hierbei gefundenen Bildungsweiſe des Aethylamins und der Homologen desſelben mußte die Deutung der Conſtitution dieſer Verbindungen als die wahrſcheinlichſte angeſehen werden, daß ſie Ammoniak ſeien, in welchem Erſetzung eines Waſſerſtoffäquivalentes durch ein Aequivalent eines Alkoholradicals ſtattgefunden habe, und auch Wurtz gab ihr 1850 bei der ausführlicheren Darlegung ſeiner Arbeiten über dieſe Verbindungen den Vorzug**), unter Beibringung noch weiterer Beweiſe dafür, daß auch dieſe organiſchen Baſen ſich nach gewiſſen Richtungen hin anders verhalten wie Ammoniak und ſich nicht als noch Ammoniak mit dem vollen Waſſerſtoffgehalte desſelben enthaltend betrachten laſſen. Aber ein entſcheidender Beweis für die Richtigkeit dieſer Deutung wurde zudem noch gegeben durch die von Hofmann in jenen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIV, S. 38 ff.

**) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XXX, p. 498.

Unterſuchungen gemachte Entdeckung, daß von den drei Waſſerſtoff-äquivalenten des Ammoniaks nicht nur Eines, ſondern auch ein zweites und ſelbſt das dritte durch Alkoholradicale erſetzt werden kann, unter Bildung einer Anzahl, theilweiſe unter ſich iſomerer Verbindungen, welche alle noch mit dem Ammoniak die Eigenſchaft der Flüchtigkeit, wenn auch in ſehr wechſelndem Grade theilen, welche namentlich alle noch gerade ſo wie das Ammoniak ſich mit Säuren zu Salzen vereinigen. Alle dieſe Verbindungen bezog jetzt Hofmann ausdrücklich auf das Ammoniak H^3N als Typus derſelben; unter Bezeichnung der drei im Ammoniak befindlichen Waſſerſtoffäquivalente oder ſie vertretender Atomgruppen mit X, Y und Z ſprach er ſich 1850 in der ausführlicheren Mittheilung der Unterſuchungen, auf welche ich hier zuletzt wiederholt Bezug zu nehmen hatte, dahin aus*), die Erfahrung habe gelehrt, daß ſich der Typus $\left.\begin{matrix}X\\Y\\Z\end{matrix}\right\}N$ in mannigfacher Weiſe andere elementare Gruppen aneignen könne, ohne ſeinen urſprünglichen Charakter einzubüßen.

Was hier gezeigt, was hier ausgeſprochen war, übte einen mächtigen Einfluß auf die Ausbildung der Vorſtellung aus, daß man ſich Verbindungen von ſehr verſchiedenen Anzahlen in ihren kleinſten Theilchen enthaltener elementarer Atome als doch nach demſelben Typus oder derſelben Art des Aufbau's der kleinſten Theilchen aus Partien der Atome zu denken habe: in der Art nämlich, daß da, wo in einer oder einigen ſolchen Verbindungen elementare Atome einen gewiſſen Platz einnehmend ſtehen, in anderen an der Stelle dieſer Atome Gruppen von Atomen und zwar auch kohlenſtoffhaltige, ſ. g. organiſche zuſammengeſetzte Radicale vorhanden ſein können. Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, wie der Begriff von Verbindungen, welche demſelben Typus zugehören, ſich in die Chemie eingeführt und ausgebildet hatte. Verbindungen von gleichem chemiſchem Charakter, in deren kleinſten Theilchen die nämliche

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIV, S. 174.

Anzahl elementarer Atome enthalten ſind, wie z. B. Eſſigſäure und Chloreſſigſäure, waren es geweſen, an welchen zunächſt die Erfaſſung dieſes Begriffes ſich in einer zu Beachtung kommenden Weiſe verſucht hatte. Daran ſchloß ſich die Erkenntniß, daß auch Verbindungen von ungleicher Anzahl in ihren kleinſten Theilchen enthaltener elementarer Atome ſo übereinſtimmenden Charakter zeigen können, daß ſie demſelben Typus zuzurechnen ſeien: gewiſſe ſtickſtoffreie Subſtanzen z. B. und durch Einwirkung von Salpeterſäure auf ſie entſtehende Körper, in welchen letzteren eine Gruppe von der Zuſammenſetzung der Unterſalpeterſäure als an der Stelle von Waſſerſtoff in den erſteren ſtehend anerkannt wurde; aber hier, wo die Fortdauer deſſelben Typus bei Erſetzung eines oder mehrerer elementarer Atome durch eine Atomgruppe auf Grnnd der Fortdauer des chemiſchen Verhaltens anzunehmen war, handelte es ſich um bereits ziemlich complicirt zuſammengeſetzte Verbindungen, deren einfachere ſelbſt eine genügende Vermuthung darüber, wie der Bau ihrer kleinſten Theilchen ſei, nicht zuließen. Dann war die Ausbildung der ſchon vorher vorgebrachten Vorſtellnng gekommen, es können auch ungleich ſich verhaltende Subſtanzen auf denſelben Typus bezogen werden: in der Richtung, daß gewiſſe Verbindungen als eine einfachſt zuſammengeſetzte Subſtanz, als Waſſer aufgefaßt wurden, in welchem an der Stelle von Waſſerſtoff kohlenſtoffhaltige Atomgruppen ſtehen. Die Einführung derartiger Gruppen an die Stelle unzerlegbarer Atome war bisher auf ſolche Fälle beſchränkt geweſen, in welchen durch dieſe Einführung das chemiſche Verhalten der vorher dageweſenen Verbindung abgeändert wird: ſo bei der Einführung eines ſ. g. Alkoholradicals an die Stelle von Waſſerſtoff in eine Säure oder in einen Alkohol. Die unter Annahme einer Einführung organiſcher Radicale an die Stelle von Waſſerſtoff oder einer Vertretung des letztern durch erſtere auf den nämlichen Typus und auf Waſſer bezogenen Verbindungen hatten einen verſchiedenen chemiſchen Charakter und einen anderen als das Waſſer, und die Beziehung ſelbſt konnte mehr als eine formal zuläſſige denn

als eine beurtheilt werden, für welche, daß sie der Wirklichkeit entspreche, durch die Natur der betreffenden Substanzen bezeugt sei. Jetzt aber waren Verbindungen bekannt, welche nach der Uebereinstimmung des chemischen Charakters, die sie unter einander und mit dem Ammoniak zeigen, und danach, wie eine Anzahl derselben von dem Ammoniak aus darzustellen war, als unter einander ähnlich und so wie das Ammoniak gebaut zu betrachten waren: von ihm nur dadurch sich unterscheidend, daß und wie viel von dem in dem letzteren enthaltenen Wasserstoff in ihnen durch Kohlenwasserstoffgruppen, s. g. Alkoholradicale von gleicher oder verschiedener Zusammensetzung vertreten ist. Eine neue und kräftige Stütze war der Ansicht gegeben, daß man diese Gruppen als besondere Bestandtheile, wie der jetzt unter diesem Gesichtspunkt aufgefaßten organischen Basen, so auch noch anderer organischer Verbindungen anzuerkennen habe; ein neuer und starker Anhaltspunkt aber namentlich der Vorstellung, daß complicirter zusammengesetzte Verbindungen auf einfacher zusammengesetzte als den Typus, die Bauart der kleinsten Theilchen angebend zu beziehen seien. Und die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, die sich einem und demselben Typus zutheilen lassen, trat sofort bei der jetzt besprochenen Aufstellung des Typus Ammoniak wieder hervor. Außer den stickstoffhaltigen flüchtigen Basen, auf deren Kenntniß sich diese Aufstellung zunächst stützte, waren dahin phosphorhaltige Basen zu rechnen, von welchen wenigstens Eine bereits etwas besser bekannt war: die von P. Thénard 1845 durch die Einwirkung von Methylchlorür auf Phosphorcalcium erhaltene Verbindung PC^6H^9 ($P=31$, $C=6$ für $H=1$), von welcher Dieser*) gemeint hatte, ihr könne die Constitutionsformel $PH^3C^6H^6$ zukommen, und die jetzt, so wie sie Frankland**) 1849 auffaßte, als $P(C_2H_3)_3$ betrachtet wurde. Aber auch von dem Ammoniak sich ableitende Körper, die nicht mehr den basischen Charakter des Ammoniaks

*) L'Institut 1845, No. 603, p. 255.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXI, S. 215.

in solcher Weise zeigen, mit diesem zu vergleichen und ihm an die Seite zu stellen, lag jetzt nahe; Hofmann*) hatte schon 1849 die Amide der einbasischen oder als einbasische formulirten Säuren in der Art, das Acetamid z. B. als $NH^2, C^4H^3O^2$ betrachtet, daß darin neben NH^2 ein Rest aus der Säure stehe: ein solcher Rest, wie er dann als das Radical der Säure und als Wasserstoff in dem Wasser vertretend angenommen worden war (vgl. S. 751), und an derjenigen Stelle stehend, an welcher man jetzt in s. g. Amidbasen ein Alkoholradical als mit N und H^2 vereinigt annahm.

Es würde uns noch mehr und allzusehr in Einzelnheiten führen, wollte ich vollständiger darüber berichten, was Alles in der jetzt besprochnen Zeit in der Richtung versucht und ausgesprochen wurde, complicirtere Verbindungen als in der Art, wie bestimmt anzugebende einfachere, oder nach dem Typus der letzteren zusammengefügt zu betrachten**). Aber schon Das, was ich hier zusammengestellt habe, läßt wohl ersehen, wie viel dafür vorbereitet war, daß Gerhardt 1852 die Classification der organischen Verbindungen nach gewissen Typen in weitergehender Weise erfassen konnte: die Classification, welche zunächst auf diese Verbindungen und dann auch alsbald auf unorganische angewendet von so viel Einfluß auf die Repräsentation des chemischen Wissens und auf die Weiterentwickelung desselben sein sollte. Eine wichtige Erweiterung des factisch Bekannten ließ Viele dieser Classification eine größere Bedeutung zugestehen, als daß sie nur eine formal zulässige sei, und daß ihr etwas Wahres zu Grunde liege, schienen die unter ihrer Leitung bald

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIV in der Tabelle zu S. 34.

**) So z. B., daß — nachdem Chancel 1848 (Journ. de pharm. et de chim., 3. série, T. XIII, p. 468) die Ansicht zu vertheidigen gesucht hatte, das Aceton jeder Säure $C^nH^nO^4$ (wenn $C=6$, $H=1$, $O=8$) sei aus dem dieser Säure zugehörigen Aldehyd $C^nH^nO^2$ und dem Kohlenwasserstoff $C^{n-2}H^{n-2}$ zusammengesetzt — Williamson 1851 (in der S. 751 oben besprochenen Abhandlung) das gewöhnliche Aldehyd als die Wasserstoff-, das Aceton als die Methylverbindung des als Othyl benannten Radicals (vgl. S. 751) betrachtete.

in Menge gemachten Entdeckungen zu bestätigen. Die Chemie wurde 1852 durch Gerhardt mit der Erkenntniß bereichert, wie s. g. wasserfreie einbasische organische Säuren dargestellt werden können; durch die Einwirkung der zu solchen Säuren in demselben Verhältniß, wie das Chlorbenzoyl zu der Benzoësäure, stehenden Chlorverbindungen (vgl. S. 687) auf Salze der Säuren ließ Gerhardt damals die s. g. wasserfreien Säuren oder Anhydride sich bilden, die von Williamson in dem vorausgegangenen Jahr (vgl. S. 752) ausgesprochene Voraussicht bezüglich der Existenz solcher Verbindungen realisirend; daß diesen Anhydriden die von ihm ihnen beigelegten Formeln und nicht etwa die halbirten, den Aequivalentgewichten der Säuren entsprechenden zukommen: Formeln, welche Gewichte ausdrücken, die im Dampfzustand einen eben so großen Raum erfüllen wie die Moleculargewichte der sonst in Beziehung hierauf bestbekannten Verbindungen, dafür gab Gerhardt genügende Beweise, wiederum auch durch die Darstellung und Untersuchung s. g. gemischter Anhydride. Eine Fülle neuer Verbindungen, neuer Bildungsweisen länger schon bekannter Körper, neuer Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Substanzen erschlossen diese Forschungen.

Und Ausgangspunkt für die letzteren war — wie Gerhardt gleich in der ersten Mittheilung über die von ihm erhaltenen, zunächst namentlich das Benzoësäure-Anhydrid betreffenden Resultate hervortreten ließ *) — die Auffassung: wie Alkohol und Aether Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ (bis auf Weiteres bedeuten die chemischen Zeichen für die Elemente die neueren Atomgewichte) seien, in welchem 1 bez.-w. 2 At. Wasserstoff durch Aethyl Ersetzung gefunden haben, so sei auch eine einbasische Säure, gewöhnliche Benzoësäure z. B. Wasser, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Benzoyl ersetzt sei, und die Ersetzung auch des zweiten Wasserstoffatoms werde sich in analoger Weise bewirken

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXII, S. 128.

laſſen, wie bei der Ueberführung des Alkohols in Aether durch Behandlung des von dem erſteren aus darzuſtellenden Kaliumäthylats mit Aethylchlorür: nämlich durch Behandlung des Kaliumbenzoats mit Benzoylchlorür. Dieſe Beziehung auch der einbaſiſchen Säuren und wie der Anhydride ſo auch gewiſſer anderer Derivate (der Aether) derſelben neben Alkohol und Aether auf den Typus Waſſer hielt Gerhardt auch feſt in einer anderen der 1852 vorläufig gemachten Mittheilungen über ſeine jetzt in Beſprechung ſtehenden Unterſuchungen: wo er*) neben der Analogie, welche die dem Waſſer als Typus zu vergleichenden organiſchen Verbindungen unter einander zeigen, auch die hervorhob, welche zwiſchen gewiſſen Verbindungen beſtehe, die er dem Waſſerſtoff als Typus vergleiche: Aethylwaſſerſtoff, ſ. g. freiem Aethyl, Aldehyd, Aceton — Körpern, welche er in der Art als von dem Waſſerſtoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ableitbar oder auf ihn beziehbar hinſtellte, daß in dieſem das eine oder beide Waſſerſtoffatome durch Atomgruppen, welche ſauerſtofffrei oder ſauerſtoffhaltig ſein können, erſetzt ſeien. — In der 1853 bekannt gewordenen ausführlicheren Mittheilung der Reſultate dieſer Forſchungen entwickelte Gerhardt dann vollſtändiger**) die Anſichten, zu welchen er jetzt gekommen war. Den ſ. g. rationellen Formeln, welche man für die Moleculariconſtitution der chemiſchen Verbindungen aufſtelle, lege er — ſo ſprach er ſich jetzt aus — gerade keine allzugroße Wichtigkeit bei, weil ſie ſchließlich doch nur Ausdrücke für eine relative Wahrheit ſeien, welche in mehr oder weniger vollſtändiger Weiſe eine gewiſſe Anzahl von Umwandlungen umfaſſen; doch ſcheinen ihm ſolche Formeln ſehr nützlich zu ſein, wenn ſie von einem allgemeineren Geſichtspunkt aus aufgefaßt ſeien und unter ſich gut zuſammenhängen. Früher ſich entgegenſtehende Theorien bezüglich der

*) Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XXXIV, p. 904 s., Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXIII, S. 115.

**) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XXXVII, p. 331 ss.; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXVII, S. 167 ff.

rationellen Conſtitution von Verbindungen, z. B. der des Aethers ſeien jetzt als in gewiſſem Sinne gleich richtig zu betrachten und als auseinandergehend nur in ſo fern, als die eine Theorie gewiſſe Thatſachen und Reactionen vorzugsweiſe ins Auge faſſe und die andere Theorie andere; jetzt ſcheine die Zeit gekommen zu ſein, wo die neueren Entdeckungen und die älteren Theorien über die Aetherarten und die anderen, durch gemeinſame Eigenſchaften als Glieder beſtimmter Gruppen charakteriſirten organiſchen Verbindungen in Einklang zu bringen ſeien. Die Baſis aller theoretiſchen Betrachtungen der Chemiker werde wohl auch in Zukunft der Begriff der Reihe ſein, und das Ziel, nach welchem ſtets zu ſtreben ſei, die Ordnung der organiſchen Verbindungen in Reihen, d. h. die Beſtimmung der Geſetze, nach welchen ſich die Eigenſchaften in einem gegebenen Typus durch die Subſtitution eines Elementes oder einer Gruppe von Elementen an die Stelle anderer Elemente ändern. Bei dem dermaligen Zuſtande der Wiſſenſchaft laſſen ſich die organiſchen Verbindungen auf drei oder vier Typen: Waſſer H^2O, Waſſerſtoff H^2, Chlorwaſſerſtoff HCl und Ammoniak H^3N zurückführen, deren jeder gewiſſe Reihen geben könne durch Austauſch des in ihm enthaltenen Waſſerſtoffs gegen andere Elemente oder gegen Atomgruppen (es war offenbar nicht nöthig, noch beſonders hervorzuheben, daß an jeden dieſer Typen, in welchen mit Waſſerſtoff vereinigt ein anderes Element — Sauerſtoff o. Chlor o. Stickſtoff — figurirt, ſich auch noch andere Verbindungen als entſprechende anſchließen, in welchen dieſes Element durch ein analoges — durch Schwefel o. durch Brom o. durch Phosphor z. B. — erſetzt iſt). Je nach der Anzahl der erſetzten Waſſerſtoffatome, je nach der Natur der den Waſſerſtoff erſetzenden Elemente oder Atomgruppen reſultiren verſchiedene Verbindungen, welche ſich in Reihen ordnen, innerhalb deren ſich größere Uebereinſtimmung der Eigenſchaften für ſich näher ſtehende, geringere für weiter von einander entfernte Glieder jeder Reihe ergiebt und auf die Eigenſchaften noch unbekannter Zwiſchenglieder aus denen der bereits bekannten benach-

barten Glieder mit Beſtimmtheit geſchloſſen werden kann. Aus dem Ueberblick, welche verſchiedene Subſtanzen von den genannten Typen ableitbar ſind (ich brauche die Einzelheiten der Darlegung Gerhardt's gerade in dieſer Richtung hier nicht aufzunehmen), laſſe ſich erſehen, wie ſehr die allgemeine Theorie der organiſchen Verbindungen durch die Anwendung des Begriffes der Reihe vereinfacht werden könne und wie vereinzelte Theorien für einzelne Claſſen von Verbindungen entbehrlich werden; und indem man die organiſchen Verbindungen auf eine kleine Zahl von Typen — die ſo eben genannten — beziehe, welche der unorganiſchen Chemie entnommen ſeien, vereinfache man augenſcheinlich das Studium der organiſchen Chemie.

In friſcher Erinnerung ſteht, wie das hier Gebotene von Vielen bereitwillig angenommen wurde und wie Dieſen die neue Betrachtungsweiſe glänzende Beſtätigung darin zu finden ſchien, daß nach ihr die Exiſtenz einer Menge bis dahin nicht gekannter Verbindungen ſich vorausſehen ließ und die zur Darſtellung derſelben unternommenen Verſuche die erwarteten Reſultate ergaben. Aber bei der Beſprechung der zahlreichen, von dem neuen Geſichtspunkt aus und in der angedeuteten Richtung ausgeführten Unterſuchungen verweile ich hier nicht, auch nicht bei den, theilweiſe auf Mißverſtändniß beruhenden Beſtreitungen, die gegen die Typentheorie in der jetzt ihr gewordenen Auffaſſung laut wurden. Welche Vervollſtändigungen dieſer Theorie dafür, ſie in noch weiterem Umfang für die Betrachtung organiſcher Verbindungen geeignet ſein zu laſſen, gegeben wurden, wie ſie in dieſer weiteren Entwickelung für Das, was ſie an Gelenkigkeit gewann, an Feſtigkeit verlor und, während ſie zuerſt Vielen Aufſchluß über die Zuſammenfügung complicirterer Verbindungen aus einfacheren Beſtandtheilen zu geben ſchien, dann auch wieder als eine bloße Vorſtellung beurtheilt wurde, welche zwar keineswegs dieſe Zuſammenfügung der Wirklichkeit entſprechend ausdrücke, die man aber doch zweckmäßig in dieſer oder jener Weiſe zur Verdeutlichung chemiſcher Vorgänge in

Anwendung bringen könne, — zu der Besprechung dieses Gegenstandes habe ich mich jetzt zu wenden.

Gerhardt sprach (vgl. S. 762) von drei oder vier Typen, auf welche sich die organischen Verbindungen beziehen lassen; er gebrauchte deren vier: H^2O, H^2, HCl und H^3N. Mehr Typen als nöthig konnte man hier angenommen finden, da HH und HCl bezüglich der Art der Zusammenfügung offenbar übereinstimmten. Unter diese Typen konnte eine Anzahl von Verbindungen: von gewissen Oxyden, von Hydraten und von Salzen derselben nur dann gebracht werden, wenn man für die betreffenden Metalle andere Atom- bez.-w. Aequivalentgewichte annahm, als die ihnen damals gewöhnlich beigelegten und in anderen Verbindungen derselben beizulegenden, so wie Laurent schon vorher (vgl. S. 744) dem nämlichen Metall in den Salzen verschiedener Oxydationsstufen desselben verschiedene Atomgewichte zugeschrieben hatte. Aber andererseits war die Anzahl der damals von Gerhardt angenommenen Typen jedenfalls unzureichend danach, daß sich die mehrbasischen Säuren, in deren Molecul zwei oder mehr noch vertretbare Wasserstoffatome stehen, nicht — oder doch nicht in einfacherer Weise — von H^2O so ableiten ließen, wie Dies für einbasische Säuren als angezeigt erschien. Hierfür, und für ähnliche Fälle, erschien es als nothwendig, den zunächst angenommenen Typen als einfachen die s. g. vervielfachten hinzuzufügen. Wiederum war es Williamson, welcher bereits 1851 in der S. 751 erwähnten Abhandlung über die Constitution der Salze zweibasische Säuren und die Salze derselben auf den verdoppelten Wasser-Typus, auf $\frac{H^2}{H^2}O^2$ bezogen hatte: unter Annahme, daß SO^2 ein des Eintretens für Wasserstoff in Wasser fähiges Radical sei, das s. g. Schwefelsäurehydrat als $\frac{SO^2}{H^2}O^2$, das saure und das neutrale Kalisalz dieser Säure als $\frac{SO^2}{HK}O^2$ und $\frac{SO^2}{K^2}O^2$, und unter Annahme des Kohlenoxyds als eines solchen Radicals das

ſ. g. neutrale kohlenſaure Kali als $\left.\begin{matrix}(CO)\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$; als dieſe Betrachtungsweiſe unterſtützend hatte er darauf hingewieſen, wie die ſ. g. Chlorſchwefelſäure SO^2Cl^2 auf Waſſer einwirkt, und nach der Aufſtellung des Chlorwaſſerſtoff-Typus HCl war damit auch ſchon angezeigt, daß die Chlorſchwefelſäure auf den verdoppelten Chlorwaſſerſtoff-Typus zu beziehen ſei. In einem, gemeinſam mit Chiozza veröffentlichten Zuſatz zu den Unterſuchungen über die waſſerfreien Säuren*) ſprach noch 1853 Gerhardt ſich dahin aus: wie man eine einbaſiſche ſauerſtoffhaltige Säure (d. h. das ſ. g. Hydrat derſelben) als Ein Atom Waſſer aufzufaſſen habe, in welchem die Hälfte des Waſſerſtoffs durch eine Atomgruppe (ein zuſammengeſetztes Radical) erſetzt ſei, ſo habe man eine zweibaſiſche ſauerſtoffhaltige Säure als zwei Atome Waſſer zu betrachten, in welchen die Hälfte des Waſſerſtoffs durch eine ſolche Gruppe erſetzt ſei; neben der (ähnlich wie bei Williamſon formulirten) Schwefelſäure wurde hier die Bernſteinſäure $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ als Beiſpiel für die Beziehung einer Säure der letzteren Art auf den verdoppelten Waſſer-Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ gegeben. Dann aber war es Odling, welcher 1854 in ſeiner Abhandlung über die Conſtitution der Säuren und der Salze**) darlegte, wie alle dieſe Verbindungen auf den Typus Waſſer: den einfachen $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ oder einen vervielfachten, zu beziehen ſeien, unter Annahme, daß einerſeits ein ſäurebildendes Element oder eine mit ſolcher Befähigung begabte Atomgruppe, andererſeits vorhandenes Metall ein oder mehrere Atome Waſſerſtoff in dem einfachen oder mehrfach genommenen

*) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXXVI, p. 1050; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXVII, S. 290.

**) Quarterly Journal of the Chemical Society, Vol. VII, p. 1.

Typus Waſſer, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}H^n\\H^n\end{matrix}\right\}O^n$, zu erſetzen vermöge; und unter gleicher Annahme des Erſetzungsvermögens verſchiedener Subſtanzen wurden auch hier ſchon einzelne Chlorverbindungen auf den mehrfach genommenen Chlorwaſſerſtoff-Typus bezogen. So fügte ſich den von Gerhardt bei Vielen zur Anerkennung gebrachten einfachen Typen die Aufſtellung der vervielfachten hinzu. Ich beſpreche hier nicht, was dieſe Beiträge zur Formung der Anſichten der Chemiker auch jetzt uns als abſonderlich und über das vorgeſteckte Ziel hinausgehend Erſcheinendes brachten; auf Einzelnes davon, mehr noch auf Solches, was für die Ausbildung jetzt noch gültiger Vorſtellungen von Einfluß war, habe ich bald zurückzukommen. Daß und wie die Beziehung einer Anzahl Verbindungen auf Vielfache der von Gerhardt ſtatuirten Typen in die Chemie kam, war hier anzugeben; und dem jetzt Geſagten möge zunächſt nur hinzugefügt werden, daß Odling ſchon in der eben beſprochenen Abhandlung es hervorhob, die Erſetzung des Sauerſtoffs in dem einfachen Typus Waſſer $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ durch Chlor oder durch Waſſerſtoff führe zu dem verzweifachten Typus Chlorwaſſerſtoff oder Waſſerſtoff, zu $\left.\begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix}\right.$ oder $\left.\begin{matrix}HH\\HH\end{matrix}\right.$, und daß dann Wurtz 1855 bei der Mittheilung der von ihm bezüglich der Natur der ſ. g. Alkoholradicale erhaltenen Reſultate (vgl. S. 741 f.) *) darlegte, es ſeien auch die Gerhardt'ſchen, jetzt ſo genannten einfachen Typen Waſſer und Ammoniak als Vervielfachungen des wirklich einfachſten Typus, des Waſſerſtoffs aufzufaſſen. Auch hierauf werde ich wiederholt zurückzukommen haben.

Aber an dieſer Stelle müſſen wir zwei anderen Betrachtungen nachgehen, um die volle Bedeutung der nun gewonnenen Vorſtellungen zu begreifen. Es betrifft Dies einerſeits die Frage, was bezüglich des jetzt von uns als Valenz von elementaren Atomen, von Atomgruppen Bezeichneten bekannt war;

*) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLIV, p. 305 ss.

es betrifft andererſeits, wie jetzt die Anſichten darüber waren, ob nähere Beſtandtheile als abgeſchloſſene Partien in einem Molecul einer etwas complicirter zuſammengeſetzten Verbindung exiſtiren oder nicht.

Blicken wir zunächſt darauf, was früher hinſichtlich der Vereinigungsverhältniſſe verſchiedener Körper unter einander und hinſichtlich der Verhältniſſe, nach welchen ſich Körper in Verbindungen erſetzen können, als das aus dem thatſächlich Erkannten zu Folgernde galt.

Für eine weit zurückliegende Zeit (vgl. S. 219 ff.) hatten wir die Bekanntſchaft mit der Verbindbarkeit derſelben Subſtanzen, namentlich derſelben unzerlegbaren oder als unzerlegbar angeſehenen, nach verſchiedenen Verhältniſſen zu betrachten; dann (vgl. S. 234 ff. u. 266 f.) die Gewinnung der Einſicht, daß bei eigentlichen chemiſchen Verbindungen dieſe verſchiedenen Zuſammenſetzungsverhältniſſe ſprungweiſe ſich ändernde ſind; dann (vgl. S. 278 ff.), wie die hier obwaltende Regelmäßigkeit: das Geſetz der multiplen Proportionen erkannt wurde und wie die Aufſtellung der atomiſtiſchen Theorie in der ihr von Dalton gegebenen und von Anderen nachher weiter ausgebildeten Form ſich weſentlich an dieſe Erkenntniß knüpfte. Dieſes Geſetz, welches ſich auch alsbald für die Vereinigung zuſammengeſetzter Körper zu noch zuſammengeſetzteren eigentlichen chemiſchen Verbindungen bewahrheitete (vgl. S. 296 f.), enthielt Nichts von einer Beſchränkung der Anzahl verſchiedener Verhältniſſe, nach welchen zwiſchen den nämlichen Subſtanzen Vereinigung ſtatthaben könne. Wechſelnde Verbindungsverhältniſſe zwiſchen den nämlichen zwei Elementen, oder wechſelnde Verhältniſſe zwiſchen den Atomgewichts- oder den Aequivalentgewichtsanzahlen der nämlichen zwei zu chemiſcher Vereinigung fähigen Elemente erſchienen ganz allgemein als möglich. Für viele Paare von Elementen war nur ein einziges Verbindungsverhältniß bekannt, aber die Erkenntniß einer größeren Zahl war etwas zu Erwartendes oder wäre doch nichts Befremdendes geweſen. Für

einzelne Elemente waren die wechselndsten Zahlen als solche bekannt, die angeben, wie viele Atome von einem derselben in je einem kleinsten Theilchen seiner Verbindungen enthalten seien, aber eine Grenze für diese Zahlen war theoretisch nicht zu ersehen, und nur auf Grund Dessen, was man bis dahin wisse, wurde wohl eine solche Grenze namhaft zu machen versucht: so z. B. von Berzelius 1839 (vgl. S. 615) für den Sauerstoff, wenn er sich dahin aussprach, daß 7 die größte Anzahl von Sauerstoffatomen sei, welche in einem Oxyd eines einfachen Radicals angetroffen werde.

Dem entsprechend war auch, was bezüglich der Ersetzung eines Elementes durch ein anderes angenommen war. Die Ersetzung konnte in der Art stattfinden, daß 1 Atom- oder Aequivalentgewicht Eines Elementes durch 1 solches Gewicht eines anderen ersetzt werde; aber Dies mußte nicht so sein. — Diejenigen, welche die Zusammensetzung von Verbindungen nach Aequivalentgewichten der Elemente angaben (vgl. S. 382 ff.), nahmen diese, dann auch wohl als Atomgewichte gedeuteten Gewichte allerdings möglichst so an, daß für analoge Verbindungen zweier Elemente gleich viele Aequivalente des einen Elementes in der einen und des anderen Elementes in der anderen auf dieselbe Menge des gemeinsam Vorhandenen kommen. Aber abgesehen davon, daß bei nicht analogen Verbindungen auch Anderes statt hatte — bei der Umwandlung von Metallsuperoxyden in Chlorüre z. B., wenn wir unsere Erinnerung auf einfachere Verbindungen beschränken —, war Dies nicht einmal für alle analog sich verhaltenden Verbindungen durchzuführen: nicht für die sauerstoffhaltigen Säuren, nicht einmal für alle basischen Oxyde, selbst nicht für alle isomorphen Verbindungen, wie z. B. nicht für überchlorsaures und übermangansaures Kali. — Bei der Anerkennung der von Berzelius angenommenen Atomgewichte — der früheren (vgl. S. 372 ff.) und namentlich auch der später von ihm als die richtigeren betrachteten (vgl. S. 420 ff.) — mußte man für eine größere Anzahl analoger Verbindungen es gelten lassen, daß die in ihnen sich vertreten-

den elementaren Atome Dies im Verhältniß verſchiedener Anzahlen thun: 2 At. Chlor an der Stelle von 1 At. Sauerſtoff, 2 At. Waſſerſtoff an der Stelle von 1 At. Metall ſtehen; aber für iſomorphe Verbindungen ergab ſich in einzelnen Fällen (nicht in allen) Vertretung der ſ. g. iſomorphen Elemente im Verhältniß gleich vieler Atome derſelben, wo Erſetzung in dem Verhältniß äquivalenter Gewichtsmengen nicht ſtatt hatte, und der Iſomorphismus des überchlorſauren und des übermangansauren Kali's wurde wiederholt als dafür ſprechend hervorgehoben, daß Berzelius' Beſtimmung der Atomgewichte des Chlors und des Mangans die richtigere ſei. Der Unterſchied, welcher dann zwiſchen den Atomgewichts- und den Aequivalentgewichtsverhältniſſen gewiſſer Elemente zu machen war, trat deutlich auch hervor bei der früher (namentlich S. 617 f.) beſprochenen Erweiterung der Subſtitutions- und Typentheorie durch Vergleichung von Verbindungen, deren eine Sauerſtoff an der Stelle von Waſſerſtoff in der andern enthält; nach der Anzahl der zu einem zuſammengeſetzten kleinſten Theilchen vereinigten Aequivalente, nicht der vorhandenen Atome von Elementen wurde beurtheilt, welche Verbindungen demſelben Typus zuzurechnen ſeien; davon, daß bei der Einwirkung von Sauerſtoff auf den Waſſerſtoff einer organiſchen Verbindung unter Erſetzung des letzteren an die Stelle jedes Atomes Waſſerſtoff ½ At. Sauerſtoff treten müſſe, ſprach Dumas 1834*) als von etwas an ſich Klarem. — In der Annahme ſolcher Atomgewichte der Elemente, daß von einem der letzteren 2 Atome mit 1 At. eines anderen äquivalent ſeien und es unter Bildung ähnlicher Verbindungen zu erſetzen vermögen, finden wir zum erſten Male auf Etwas von Dem hingewieſen, was wir jetzt Verſchiedenheit der Valenz elementarer Atome nennen; aber lange Zeit ging man über das im Vorſtehenden in Erinnerung Gebrachte nicht oder doch nicht in wirkſamer Weiſe hinaus; denn vereinzelt und ohne weiteren Einfluß auf die Ausbildung

*) Annales de chim. et de phys., 2. série, T. LVI, p. 143 s.

des uns hier beschäftigenden Gegenstandes blieb zunächst, wie Liebig in früher Zeit schon eine in späterer wichtig gewordene Vorstellung erfaßte, als er 1837 in der von ihm gemeinsam mit Dumas veröffentlichten Abhandlung, welche S. 592 f. besprochen wurde, die Constitution des möglichst entwässerten Brechweinsteins in der Art formulirte: in diesem seien von den vier da als durch Metall vertretbar in der Weinsäure angenommenen Doppelatomen Wasserstoff drei ($H^3 = 3$) durch ein Doppelatom Antimon ($Sb = 122$), das vierte durch Ein Atom Kalium ersetzt.

Was für die Verbindungs- und die Ersetzungsverhältnisse einzelner Atome galt, wurde auch für die kleinsten Theilchen selbst schon zusammengesetzter Substanzen anerkannt. Wie bezüglich der Säuren und der Basen die Ansichten waren: daß kleinste Theilchen der einen und der anderen nach wechselnden Verhältnissen sich verbinden können, kam uns noch einmal S. 583 f. in Betracht, und ich brauche darauf hier nicht zurückzukommen. Auch darauf brauche ich nur mit Einem Beispiel hinzudeuten, daß für die als die Rolle von Radicalen spielend angesehenen Atomgruppen ein bestimmtes und einziges Verhältniß, nach welchem sie sich mit Elementen vereinigen, keineswegs angenommen wurde: der Betrachtung der aus dem Oel des ölbildenden Gases erhaltenen Verbindung C^4H^3Cl (vgl. S. 574) als Acetylchlorür fügte Liebig die Bezeichnung der gleichfalls von Regnault durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür erhaltenen Verbindung $C^4H^3Cl^3$ als Acetylchlorid hinzu, und daran, welche verschiedene Oxydationsstufen des Acetyls angenommen wurden, habe ich S. 577 erinnert. Es war sogar etwas für die Annahme einer gewissen Atomgruppe als eines Radicals Sprechendes, die Aehnlichkeit ihres Verhaltens mit dem eines elementaren Atomes Bezeugendes, wenn man diese Atomgruppe in vielen, nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindungen mit unzerlegbaren Körpern wiederfand. — So dachte man um 1840 bezüglich der zusammengesetzten Radicale, wie diese damals von den meisten

Chemikern angenommen wurden. Aber auch in der dieſer Lehre entgegengeſtellten von Laurent: in der ſ. g. Kerntheorie (vgl. S. 610 f.) wurde den ſ. g. Radicalen oder Kernen keineswegs die Befähigung zugeſchrieben, andere Elemente nur nach Einem oder nach ganz beſtimmten und wenigen Verhältniſſen der Atom- und der Aequivalent-Anzahlen an ſich anlagern zu laſſen, wenn gleich im Allgemeinen die Anlagerung ſo gedacht wurde, daß daraus ein ſymmetriſches Gebilde reſultirte. Dafür, wie viele Atome beſtimmter Elemente einer bereits beſtehenden Atomgruppe etwa noch zutreten können, gab das ſ. g. Geſetz der paaren Atomzahlen (vgl. S. 722 ff.) gewiſſe Beſchränkungen, aber nicht eine Grenze: der Zutritt welcher Anzahl ſolcher Atome überhaupt noch möglich ſei.

Zu der Zeit jedoch, wo ſolche Anſichten, wie die die von den Meiſten angenommenen zuſammengeſetzten Radicale betreffenden, herrſchten oder doch durch bedeutendſte Autoritäten Vertretung fanden, waren auch ſchon gerade dafür, was wir jetzt ungleiche Valenz von Atomgruppen nennen möchten, die Keime weiter gehender Erkenntniß in Entwickelung. Was bezüglich der Exiſtenz mehrbaſiſcher Säuren feſtgeſtellt und behauptet wurde (vgl. S. 585 ff.), ſchloß in ſich ein, daß den kleinſten Theilchen gewiſſer Säuren — mit denjenigen relativen Gewichten dieſer Theilchen, wie dieſelben durch die Formeln der Säuren gegeben ſind — beſtimmte und für die betreffenden Säuren charakteriſtiſche Verhältniſſe hinſichtlich der Verbindung mit Baſen oder ſ. g. baſiſchem Waſſer zukommen. Und bei den Verſuchen, auch die ſauerſtoffhaltigen Säuren oder genauer geſprochen die ſ. g. Hydrate derſelben als Waſſerſtoffſäuren zu betrachten (vgl. S. 592 ff.), mußte man jeder der da als Säureradicale anzunehmenden ſauerſtoffhaltigen Atomgruppen ein ganz beſtimmtes Vermögen in Rückſicht darauf beilegen, wie viele Atome bez.-w. Aequivalente Waſſerſtoff ſie in dem ſ. g. Hydrat oder welche ebenſo bemeſſene Mengen Metall ſie an der Stelle dieſes Waſſerſtoffs in Verbindung halte: wie (N = 14, P = 31, H = 1 für O = 8) bei der Salpeterſäure NO^6 Ein Doppel-

atom Waſſerſtoff (H) oder eine äquivalente Menge Metall in dem ſ. g. Hydrat oder einem Salze mit ſich vereinigt habe, ſo auch (vgl. S. 598) PO^6 bei der Metaphosphorſäure, während bei der Pyrophosphorſäure PO^7 zwei, bei der gewöhnlichen Phosphorſäure PO^8 drei Doppelatome bez.=w. Aeq. Waſſerſtoff oder dem vertretenen Waſſerſtoff äquivalente Mengen Metall in den ſ. g. Hydraten oder den Salzen in Verbindung halte.

Förderung der Einſicht, ob ſich Aehnliches bei den Atomen verſchiedener unzerlegbarer Körper wiederfinde, wurde gegen die Mitte unſeres Jahrhunderts noch nicht erlangt. Eher eine Trübung als eine Klärung hätte bei der richtigeren Beſtimmung der gewiſſen Elementen, namentlich dem Kohlenſtoff und dem Sauerſtoff, beizulegenden Atomgewichte durch Gerhardt 1842 (vgl. S. 721 ff.) es nur veranlaſſen können, daß Dieſer auch die beſſer ermittelten Atomgewichte ($C = 12$, $O = 16$ für $H = 1$, $Cl = 35{,}5$ u. ſ. w.) ſo wie die für andere Elemente beibehaltenen geradezu noch als Aequivalentgewichte bezeichnete. — Dann kam 1846 wieder die ſchärfere Unterſcheidung der Atom= und der Aeq.=Gewichte der Elemente durch Laurent, doch mit der S. 730 beſprochenen Beſchränkung der Möglichkeit, das Verhältniß der letzteren Gewichte zu beſtimmen, auf ſolche Elemente, deren Verbindungen ſich ganz analoge ſind; und die Erkenntniß einer beſtimmten Beziehung zwiſchen den Atom= und den Aeq.=Gewichten erſchloß ſich noch nicht.

Für Atomgruppen, welche als an die Stelle eines Elementes in Verbindungen eingehend betrachtet wurden, wurden zunächſt dahin führende Anſichten ausgeſprochen. In Williamſon's S. 750 f. beſprochener Abhandlung über die Aetherbildung wurden 1851 für die Beziehung verſchiedener Verbindungen auf das Waſſer $\frac{H}{H}O$ (jetzt $O = 16$, $C = 12$ für $H = 1$) ſolche Gruppen oder Radicale als Waſſerſtoff in dem Waſſer erſetzend hingeſtellt: je 1 kleinſtes Theilchen oder Atom des Radicals, des Aethyls C^2H^5, des Othyls C^2H^3O u. ſ. w. als 1 At. Waſſerſtoff in einem kleinſten Theilchen oder Atom

Waſſer erſetzend. Aber ſchon in der in dem nämlichen Jahre veröffentlichten Abhandlung desſelben Forſchers über die Conſtitution der Salze war, wie aus dem bereits S. 751 f. und 764 f. über dieſe Abhandlung Berichteten hervorgeht, auch von Atomgruppen die Rede, deren jede — ſo SO^2, ſo CO — 2 At. Waſſerſtoff in dem verdoppelten Waſſeratom erſetzen könne. 1 At. Kohlenoxyd, CO, ſei, wie ausdrücklich bei der Beziehung des ſ. g. neutralen kohlenſauren Kali's $\frac{(CO)}{K^2}O^2$ auf die zweifach genommene Formel des Waſſers geſagt wurde, hier 2 Atomen Waſſerſtoff äquivalent und halte durch Erſetzung derſelben in 2 At. Kalihydrat, $\frac{H^2}{K^2}O^2$, dieſe zu 1 At. des kohlenſauren Salzes zuſammen. Dem Kohlenoxyd-Atom wurde indeſſen da nicht durchweg dieſe Valenz — ich finde keinen anderen Ausdruck für das zu Bezeichnende — beigelegt; eine andere, als in den Verbindungen der Kohlenſäure, komme ihm z. B. in denen der Oxalſäure zu (dieſe wurden auf den verdoppelten Waſſer-Typus bezogen unter Annahme, daß 2H durch 2CO erſetzt ſeien), und auch davon wurde geſprochen, welche Reactionen ſich mit einer (ſchon nach dem Geſetze der paaren Atomzahlen doch nicht möglichen) Verbindung COCl ausführen ließen, wenn die Darſtellung derſelben bekannt wäre.

Aber nun kam auch für Eine Claſſe elementarer Atome: für die metalliſchen, zur Beachtung, daß ihnen, und jedem in für es charakteriſtiſcher Weiſe, ein beſtimmtes Verhältniß oder wenige beſtimmte Verhältniſſe zukommen, nach welchem ſie ſich mit Atomen von unzerlegbaren oder zuſammengeſetzten Körpern — mit Atomen, deren Gewichte zugleich Aequivalentgewichte ausdrücken — vereinigen. Es knüpfte ſich Dies an die bereits S. 696 beſprochene Zunahme der Bekanntſchaft mit Verbindungen, in deren Zuſammenſetzung Metalle und Alkoholradicale oder auch außerdem noch unzerlegbare Körper eingehen. Als Frankland 1852 die von ihm bezüglich ſolcher Verbindungen

erlangten Resultate veröffentlichte*), legte er auch dar, wie man seiner Ansicht nach die ersteren aufzufassen habe. Er hatte sich vorher, so 1848 in der mit Kolbe gemeinsam ausgeführten Untersuchung über die Constitution der Säuren $(C^2H^2)^nO^4$ ($C = 6$ und $O = 8$ für $H = 1$) und der s. g. Nitrile, als Anhänger der Theorie der gepaarten Radicale bekannt, welcher Kolbe vorher (vgl. S. 622) durch seine Forschungen und die Darlegung derselben Unterstützung gewährt und weitere Entwickelung gegeben hatte, und die dieser Chemiker dann noch 1850 (vgl. S. 711), wenn auch mit wesentlicher Umbildung derselben, als die dem damaligen chemischen Wissen am Besten entsprechende hinstellte. Von solchen metallhaltigen Substanzen, wie die jetzt in größerer Anzahl in Betracht kommenden, waren zuerst nur das Kakodyl und die Verbindungen desselben genauer bekannt geworden, und es war schon früher (vgl. S. 624) darüber zu berichten gewesen, welche Stütze die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen in den Ergebnissen der bezüglichen Forschungen Bunsen's gefunden hatte. Nach jener Theorie war das Kakodyl als $(C^2H^3)^2As$ ($As = 75$), als ein gepaartes Radical angesprochen worden, in welchem 2 Aeq. Methyl den Paarling von 1 Aeq. Arsen ausmachen. Frankland hob aber nun hervor, daß die metallhaltigen Verbindungen, welche sich ihrer Zusammensetzung nach als mit Kohlenwasserstoffen gepaarte Metalle betrachten lassen, nicht das chemische Verhalten besitzen, wie es nach der allgemein für gepaarte Verbindungen gemachten Annahme zu erwarten wäre: daß nämlich bei dem Uebergang eines Körpers in eine gepaarte Verbindung der wesentliche chemische Charakter des ersteren durch das Zutreten des Paarlings nicht geändert werde; vor Allem komme jenen Verbindungen nicht mehr die Fähigkeit zu, sich mit so vielen Aequivalenten Sauerstoff, Schwefel, Jod u. s. w. zu vereinigen, wie die in ihnen enthaltenen Metalle es zu thun vermögen. Schon

*) Philosophical Transactions f. 1852; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 329.

bei oberflächlicher Betrachtung der Formeln der unorganiſchen Verbindungen falle die Symmetrie in den erſteren für die Verbindungen gewiſſer Elemente auf; namentlich die Verbindungen von Stickſtoff, Phosphor, Antimon und Arſen zeigen die Tendenz dieſer Elemente, mit 1 Aeq. von ihnen 3 oder 5 Aeq. anderer Elemente vereinigt ſein zu laſſen. Ohne daß er eine Hypotheſe bezüglich der Urſache dieſer Uebereinſtimmung in der Gruppirung der Atome aufſtellen wolle, erhelle ſchon aus Dem, was dieſe Verbindungen erſehen laſſen, daß eine ſolche Tendenz oder eine ſolche Geſetzmäßigkeit herrſche und daß die Affinität des ſich verbindenden Atomes eines der ſo eben genannten Elemente ſtets durch dieſelbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rückſicht auf den chemiſchen Charakter derſelben, befriedigt werde. Die Atomgewichte (O=8, S=16, Cl=35,5, C^4H^5=29 u. ſ. w. für H=1) den Aequivalentgewichten gleichſetzend legte Frankland weiter dar, daß alle Verbindungen, um welche es ſich hier handelte, ſich beziehen laſſen auf die Sauerſtoff-, Schwefel-, Chlor- oder andere ſolche unorganiſche Verbindungen der betreffenden Metalle, durch Annahme, daß in dieſen Verbindungen MeX, MeX^2, MeX^3, MeX^5 (wo Me ein Metall- und X ein Sauerſtoff-, Schwefel-, Chlor- oder ein anderes elementares Atom bedeutet) als Molecular-Typen die vorhandenen Atome des Elementes X alle oder theilweiſe durch Atomgruppen, nämlich durch Alkoholradicale ſubſtituirt ſein können; die Kakodylſäure $As(C^2H^3)^2O^3$ (in dem hypothetiſchen waſſerfreien Zuſtand) z. B. wurde jetzt nicht mehr als aus einem, aus Arſen und Methyl zuſammengeſetzten Radical einerſeits und Sauerſtoff andererſeits beſtehend betrachtet, ſondern unter Beziehung auf den unorganiſchen Typus AsO^5 als Arſenſäure, in welcher 2 Atome oder Aequivalente Sauerſtoff durch eben ſo viele Atome oder Aequivalente Methyl erſetzt ſeien. — Einem Atom eines gewiſſen Metalles wurde hier nicht die Befähigung zuerkannt, nur mit Einer beſtimmten Anzahl andersartiger — unzerlegbarer oder zuſammengeſetzter — Atome in Verbindung zu treten, ſondern mehrere ſolche Verhältniſſe wurden als möglich und als

vorkommend betrachtet, so wie vorher angegeben wurde unter ausdrücklicher Betonung der Tendenz des Metall-Atomes nach einzelnen vorzugsweise eingehaltenen Verhältnissen.

Nicht an die Betrachtung solcher Molecular-Typen, wie Frankland die von ihm hervorgehobenen, gewissen Metallen zukommenden Verbindungs-Formen bezeichnet hatte, sondern an die der durch Gerhardt angenommenen Typen schloß sich jedoch Das an, was die Ausbildung des Begriffes der Valenz, die gewissen Atomen und Atomgruppen eigne, zunächst nun weiter förderte. So in Dem, was Gerhardt und Chiozza 1853 in der S. 765 besprochenen Abhandlung dem in dieser Beziehung bereits Erkannten hinzufügten; in allen zweibasischen sauerstoffhaltigen Säuren, wurde hier gelehrt, sei eine Atomgruppe anzunehmen, welche 2 At. Wasserstoff vertrete: in 2 At. Wasser in dem s. g. Säurehydrat (vgl. a. e. a. O.) oder in 1 At. Wasser in dem s. g. Anhydrid, dem der Schwefelsäure $SO^2 | O$, dem der Bernsteinsäure $C^4H^4O^2 | O$ z. B.; eine solche Atomgruppe, 2 At. Wasserstoff in 1 At. Wasser zu dem Anhydrid einer zweibasischen Säure ersetzend, sei Eine untheilbare Gruppe, während Das, was in 1 At. Wasser den Wasserstoff unter Bildung des Anhydrids einer einbasischen Säure ersetze, aus zwei von einander trennbaren Gruppen bestehe; als bald zu veröffentlichend wurde eine Abhandlung in Aussicht gestellt, in welcher die untheilbaren Atomgruppen Besprechung finden sollten, die mit 2 oder mit 3 At. Wasserstoff äquivalent seien.

Aber bevor Dies Seitens Gerhardt's geschah, wurde 1854 Odling's Abhandlung über die Constitution der Säuren und der Salze bekannt, über welche bezüglich des Einflusses, den sie auf die Annahme s. g. vervielfachter Typen ausübte, bereits S. 765 f. zu berichten war. Für den Aufbau der den verschiedenen Typen entsprechenden Formeln sei es nöthig, so sagte hier Odling, verschiedenen Substanzen verschiedene repräsentative Werthe beizulegen und manchmal auch die nämliche Substanz als unter verschiedenen Umständen verschiedene solche Werthe besitzend zu betrachten. Um Dies durch eine von Wil-

liamſon gebrauchte Erläuterung zu verdeutlichen, komme z. B. einem Atom Zinn (Sn = 59) gewöhnlich ein Erſetzungs- oder repräſentativer oder Subſtitutions-Werth zu, welcher dem für 1 At. Waſſerſtoff gleich ſei, wie Dies die Formeln HCl und SnCl erſehen laſſen; aber unter gewiſſen Umſtänden könne der Aequivalentwerth des Zinnatoms doppelt ſo groß, der repräſentative Werth des letzteren dem von 2 At. Waſſerſtoff gleich ſein, wie Dies die Formeln $HHCl^2$ und $SnCl^2$ erſehen laſſen. So kommen auch dem Eiſen zwei verſchiedene Erſetzungswerthe, für 1 und für $1\frac{1}{2}$ At. Waſſerſtoff, zu, dem Wismuth ein, dem für 3 At. Waſſerſtoff gleicher Erſetzungswerth u. ſ. w. Um Dies für das Schreiben von Formeln klar hervortreten zu laſſen, bezeichne man zweckmäßig durch eine Zahl von Strichen rechts oben an dem chemiſchen Zeichen, wie viel mal größer, links unten, wie viel mal kleiner, als der 1 At. Waſſerſtoff entſprechende, der Subſtitutionswerth der durch das Zeichen ausgedrückten Menge der betreffenden Subſtanz ſei; was hiernach H', was Sn' und Sn'', was Bi''', was Fe' und $(Fe^2)'''$ *), was Hg' und „Hg (Hg = 100) bedeuten ſollten, bedarf keiner weiteren Erklärung. Auf den einfachen oder einen vervielfachten Waſſer-Typus wurden nun die verſchiedenen Oxyde und die ſauerſtoffhaltigen Säuren und Salze bezogen; auf den verdoppelten Waſſer-Typus nicht nur die ſ. g. Hydrate und die Salze zweibaſiſcher Säuren, ſondern auch die Anhydride derſelben wie z. B. das der Schwefelſäure (als $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\(SO^2)''\end{matrix}\right\}2O''$) und das der Zinnſäure (als $\left.\begin{matrix}Sn''\\Sn''\end{matrix}\right\}2O''$); auf den verdreifachten Waſſer-Typus ſolche Oxyde, wie Wismuthoxyd (als $\left.\begin{matrix}Bi'''\\Bi'''\end{matrix}\right\}3O''$) oder Eiſenoxyd (als $\left.\begin{matrix}(Fe^2)'''\\(Fe^2)'''\end{matrix}\right\}3O''$), und dreibaſiſche Säuren nebſt deren Salzen, wie z. B. die Citronſäure (als $\left.\begin{matrix}(C^6H^5O^4)'''\\H^3\end{matrix}\right\}3O''$)

*) Odling's Schreibweiſe war für Atomgruppen etwas anders, aber der hier gewählten, wohl deutlicheren dem Sinne nach ganz entſprechend.

oder die gewöhnliche Phosphorsäure (als $\left.\begin{matrix}(PO)'''\\H^3\end{matrix}\right\}3O''$; das Anhydrid als $\left.\begin{matrix}(PO)'''\\(PO)'''\end{matrix}\right\}3O''$); auch auf den vervierfachten Wasser-Typus seien — wiederum so, daß der Anzahl der s. g. Ersetzungswerthe des Sauerstoffs aus dem Wasser-Typus die Summe dieser Werthe, wie sie dem mit Sauerstoff Vereinigten zukommen, gleich sei — gewisse Verbindungen zu beziehen, so z. B. der wasserfreie Alaun (als $\left.\begin{matrix}2(SO^2)''\\K'\ (Al^2)'''\end{matrix}\right\}4O''$), und noch andere selbst auf ein noch größeres Multiplum des einfachen Wasser-Typus. Der nämlichen Atomgruppe wurde ein wechselnder Ersetzungswerth beigelegt: dem Kohlenoxyd z. B. ganz so, wie es durch Williamson (vgl. S. 773) geschehen war, sofern in dem verdoppelten Wasser-Typus 2H ersetzt seien durch CO in den Kohlensäure-Verbindungen (dem Kalisalz $\left.\begin{matrix}(CO)''\\2K'\end{matrix}\right\}2O''$ z. B.), aber durch 2CO in den Oxalsäure-Verbindungen (das Kalisalz sei $\left.\begin{matrix}(CO)'\ (CO)'\\2K'\end{matrix}\right\}2O''$ o. $\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\2K'\end{matrix}\right\}2O''$); und ebenso wurde die Atomgruppe (SO^2) als 2H desselben Typus ersetzend betrachtet in den schwefelsauren Salzen (dem neutralen Natronsalz als $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\2Na'\end{matrix}\right\}2O''$ z. B.), aber als 1H ersetzend in den unterschwefelsauren Salzen (dem Natronsalz als $\left.\begin{matrix}(SO^2)'\ (SO^2)'\\2Na'\end{matrix}\right\}2O''$ o. $\left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\2Na'\end{matrix}\right\}2O''$ z. B.) Darauf, in wie fern hier solche Atomgruppen als selbstständig in den Verbindungen existirende Theile derselben aufgefaßt wurden, habe ich gleich nachher zurückzukommen; unentschieden konnte es jedenfalls zunächst noch bleiben, welche Annahme bezüglich der, eine oder die andere Verbindung zusammensetzenden Atomgruppen, und damit auch, ob die Beziehung der Verbindung auf einen oder den anderen vervielfachten Wasser-Typus die richtigere sei: ob man z. B. das phosphorigsaure Kali besser als $\left.\begin{matrix}(PO)'''\ (PH^2)'''\\4K'\end{matrix}\right\}5O''$ oder als $\left.\begin{matrix}P'''\\2K',H'\end{matrix}\right\}3O''$ betrachte.

Ich darf nicht noch länger bei dem Inhalte dieſer Abhandlung verweilen, welche ſo Vieles brachte, das jetzt noch Anerkanntem entſpricht, und Vieles auch, das bei der weiteren Entwickelung des uns jetzt beſchäftigenden Gegenſtandes durch andersartige Vorſtellungen beſeitigt wurde; ich kann namentlich nicht in Einzelheiten eingehend darüber berichten, welche Anſichten bezüglich der Conſtitution der verſchiedenen Säuren des Schwefels und des Phosphors und der Verbindungen dieſer Säuren Odling darlegte. Den Grundgedanken, um deſſen Durchführung es ſich da handelte, habe ich nur noch einmal hervorzuheben: daß die verſchiedenen Oxyde, die verſchiedenen ſauerſtoffhaltigen Säuren und Salze beziehbar ſeien und vortheilhaft bezogen werden auf den einfachen Waſſer-Typus oder Vielfache deſſelben, indem man ſich den darin enthaltenen Waſſerſtoff theilweiſe oder ganz durch elementare Atome oder Atomgruppen erſetzt denke, welchen ein gewiſſer Erſetzungswerth zukomme; und zwar im erſteren Falle durch die Atome der Elemente mit den Gewichten, welche für die Elemente als ihnen weſentliche und für jedes als ein unveränderliches anzunehmen ſeien, nicht etwa in der Art, daß man dem nämlichen Element in verſchiedenen Verbindungen desſelben verſchiedene Atomgewichte beilege oder es in den typiſch geſchriebenen Formeln dieſer Verbindungen mit verſchiedenen Aequivalentgewichten figuriren laſſe (vgl. S. 764). Der Erſetzungswerth verſchiedenartiger Atome und Atomgruppen könne, wie bereits erläutert wurde, ein verſchiedener, und ſelbſt der von einer und der nämlichen, als Beſtandtheil in Verbindungen enthaltenen Subſtanz ein wechſelnder ſein. Gemeſſen wurden die Erſetzungswerthe der durch die Atomzeichen oder die atomiſtiſchen Formeln ausgedrückten Gewichtsmengen der verſchiedenen Subſtanzen nach der Anzahl der durch dieſe Mengen zu vertretenden Waſſerſtoffatome; dem Waſſerſtoff wurde alſo ein unveränderlicher ſ. g. repräſentativer Werth zugeſchrieben, und auch dem Chlor (ſofern auch an dieſem der Erſetzungswerth von Anderem gemeſſen wurde; vgl. S. 777). Namentlich aber auch dem Sauerſtoff;

wo Sauerstoff als ein besonders stehender Bestandtheil (als typischer) in Verbindungen angenommen wurde, war stets das Atom desselben als zwei repräsentative Werthe besitzend bezeichnet.

In Williamson's typischen Formeln (mindestens in den meisten, wenn auch z. B. nicht in den von ihm für die Oxalsäure-Verbindungen angenommenen; vgl. S. 751 f. und 772 f.) und in denen Gerhardt's (vgl. S. 761 ff. und 776) war Das, was die zu einem Molecul einer Verbindung vereinigten Theile derselben zusammenhalte, ersichtlich: in dem einfachen Typus Wasser namentlich das Sauerstoffatom als 2 Wasserstoffatome bez.-w. Das, was sie theilweise oder ganz ersetze, zusammenhaltend, und bei Beziehungen von Verbindungen auf den verdoppelten Wasser-Typus ein, 2 At. Wasserstoff vertretendes Radical als das Uebrige zusammenhaltend. In Odling's Beziehungen verschiedener Verbindungen auf vervielfachte Wasser-Typen war Dies nicht mehr gewahrt, sondern nur, daß Das, was dem typischen Sauerstoff gegenübergestellt war, mit eben so vielen s. g. repräsentativen Werthen ausgestattet dastehe, wie die vorhandenen Atome typischen Sauerstoffs. Jener Gedanke, daß die einzelnen Theile einer Verbindung durchgängige Verwachsung untereinander haben, trat aber sehr bald nach der Veröffentlichung von Odling's Abhandlung, auch 1854, wieder hervor in Williamson's Besprechung der Formeln, welche Kolbe damals als die für die Constitution der organischen Verbindungen den besten Ausdruck gewährenden ansah. Wenn ein zweibasisches Radical — diesen Ausdruck gebrauchte hier Williamson*) — wie SO^2 2 At. Wasserstoff in dem verdoppelten Wasser-Typus $\begin{matrix} H^2O \\ H^2O \end{matrix}$ ersetze, halte es die Elemente, mit welchen dieser Wasserstoff vereinigt gewesen war, zusammen;

*) Quarterly Journal of the Chemical Society, Vol. VII, p. 137; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCI, S. 226.

und deutlicher als vorher Dies vor Augen führend ſchrieb er jetzt die Formel des ſ. g. Schwefelſäurehydrates $SO^2\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$. Baſen bildende Radicale verhalten ſich, ſagte Williamſon da weiter, in ganz ähnlicher Weiſe, und auch unter dieſen können die Atome einiger mehr Waſſerſtoff erſetzen als die Atome anderer, die erſteren einen von dem der letzteren verſchiedenen Aequivalentwerth haben, und einige Metalle (Zinn z. B.) ſeien fähig, Waſſerſtoff nach zwei oder mehr verſchiedenen Verhältniſſen zu erſetzen, d. h. ihr Aequivalent zu ändern; aber wenn auch der Aequivalent- oder Subſtitutionswerth eines ſolchen Metalles in den verſchiedenen Verbindungen desſelben ein verſchiedener ſei, bleibe doch ſein Atomgewicht das nämliche, und ſo, wie Odling (vgl. S. 779), ſprach ſich auch Williamſon dafür aus, in die typiſchen Formeln ſtets die Elemente mit ihren Atomgewichten, dasſelbe Element immer mit dem nämlichen Atomgewicht und wo nöthig mit verſchiedenen Aequivalentwerthen des letzteren einzuführen, und nicht wechſelnde Aequivalentgewichte desſelben, durch beſondere Zeichen ausgedrückt, in die Formeln eingehen zu laſſen.

Von ſauerſtoffhaltigen Atomgruppen, welche an die Stelle von Waſſerſtoff in einem Waſſer-Typus eingehend Säuren, an die Stelle von Waſſerſtoff in einem anderen Typus eingehend andere Verbindungen entſtehen laſſen, waren einwerthige und mehrwerthige (dieſer Ausdruck mag jetzt gebraucht werden) als anzunehmende bekannt. Von ſauerſtofffreien Atomgruppen waren namentlich aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſtehende: eigentliche Alkohol-Radicale und als ihnen analog in Verbindungen Waſſerſtoff eines Typus erſetzend anzunehmende, beachtet, und bis dahin nur ſolche, deren jede 1 At. Waſſerſtoff in einem Typus zu vertreten vermöge. Auch in Beziehung auf ſolche Kohlenwaſſerſtoff-Gruppen erweiterte ſich jetzt die Vorſtellung. Auch noch dem Jahre 1854 gehört eine unter Williamſon's Leitung von Kay ausgeführte Unterſuchung über einige neue

Abkömmlinge des Chloroforms*) an, in welcher das gemäß der Formel $C^7H^{16}O^3$ zusammengesetzte Product der Einwirkung der genannten Substanz auf Natriumäthylat, von $CHCl^3$ auf $3C^2H^5NaO$, angesprochen wurde als Chloroform, von dessen drei Chloratomen jedes durch Aethylhyperoxyd C^2H^5O ersetzt sei, aber unter Hervorhebung, daß es eben so wohl aufgefaßt werden könne als ein Körper, in welchem der basische (typische) Wasserstoff von drei At. Alkohol ersetzt sei durch das dreibasische Radical des Chloroforms, Das hieß mit anderen Worten: durch den trivalenten Kohlenwasserstoff CH.

Zu dieser ersten Annahme eines mehrwerthigen Kohlenwasserstoffs gesellten sich alsbald noch andere und um der Wichtigkeit der Verbindungen willen, deren Constitution zu deuten und deren Existenz vorauszusehen war, mehr noch beachtete.

Für die Fette war durch Chevreul's Arbeiten seit längerer Zeit bei den Chemikern zur Anerkennung gebracht worden, daß diese Substanzen, so wie sie in der Natur vorkommen, als aus verschiedenen Säuren und einem mit ihnen vereinigten Körper bestehend angesehen werden können, welcher mit Wasser vereinigt als Glycerin bei der Verseifung der Fette ausgeschieden wird; bezüglich des Körpers, dessen Verbindungen mit Säuren die Fette seien, gingen die Ansichten der Chemiker gegen die Mitte unseres Jahrhunderts etwas auseinander, was wir jedoch hier nicht in Betracht zu ziehen brauchen. Von 1853 an lehrte Berthelot zahlreiche Verbindungen kennen, welche bei der Einwirkung verschiedener Säuren auf Glycerin unter Austreten von Wasser entstehen, — Verbindungen von solcher Mannigfaltigkeit der Zusammensetzungsverhältnisse, daß deren Auffassung nach einer der bisherigen Betrachtungsweisen und unter Zugrundelegung von Dem, was die Typen-Theorie damals bot, schwierig war. 1854, in einer weiteren Mittheilung über seine

*) Proceedings of the Royal Society of London, Vol. VII, p. 135 und Quarterly Journal of the Chemical Society, Vol. VII, p. 224.

Unterſuchungen und in der vollſtändigeren Darlegung der bis dahin von ihm erlangten Reſultate verglich Berthelot das Glyceri dem Alkohol bezüglich der Befähigung, mit Säuren Verbindungen zu bilden, und da*) ſprach er aus, daß nach dem thatſächlich Feſtgeſtellten das Glycerin zu dem Alkohol genau in derſelben Beziehung ſtehe, wie die Phosphorſäure zu der Salpeterſäure; während nämlich die Salpeterſäure nur Eine Reihe neutraler Salze bilde, laſſe die Phosphorſäure drei unter ſich verſchiedene Reihen neutraler Salze entſtehen: die gewöhnlich-phosphorſauren, die pyrophosphorſauren und die metaphosphorſauren Salze, welche drei Reihen von Salzen bei der Zerſetzung durch ſtarke Säuren unter Anweſenheit des Waſſers eine und die nämliche Phosphorſäure wiedergeben; ebenſo, während der Alkohol nur Eine Reihe von Aethern hervorbringe, laſſe das Glycerin drei unter ſich verſchiedene Reihen neutraler Verbindungen entſtehen, welche alle drei bei vollſtändiger Zerſetzung unter Anweſenheit von Waſſer einen und den nämlichen Körper, das Glycerin, wieder geben. So war — wenn auch die Vergleichung durch das Hineinziehen der Pyro- und der Metaphosphorſäure Etwas an Deutlichkeit verlor — jetzt eine dem Alkohol ſich in gewiſſer Weiſe analog verhaltende Verbindung, das Glycerin, als zu dem erſteren in der Beziehung ſtehend aufgefaßt, in welcher eine dreibaſiſche Säure zu einer einbaſiſchen ſteht; einen zutreffenderen Ausdruck dafür, wie ſich die Derivate des Glycerins von dieſem ableiten laſſen und die Zuſammenſetzung aller dieſer Verbindungen auf bereits angenommene Typen zurückzuführen ſei, als Gerhardt — welcher 1854**) das Glycerin $C^6H^8O^6$***) auf den verdoppelten Waſſer-

*) Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XXXVIII, p. 672 und Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLI, p. 319.

**) Traité de chim. org., T. III, p. 948; ſo auch noch 1856: daſelbſt, T. IV, p. 696.

***) Gerhardt bediente ſich da der Zeichen C = 6, O = 8 für H (bei ihm H) = 1.

Typus $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\Big\}HO$ in der Art bezog, daß von den vier hier vorhandenen Waſſerſtoffatomen Eins durch die Gruppe $C^6H^5O^2$ erſetzt ſei und noch drei zur Vertretung durch Säure-Radicale übrig bleiben —, gab 1855 Wurtz*), welcher das Glycerin auf den verdreifachten Waſſer-Typus $\begin{matrix}HHO^2\\HHO^2\\HHO^2\end{matrix}$ unter der Annahme bezog, daß hier drei Aeq. Waſſerſtoff durch die Gruppe C^6H^5 erſetzt ſeien: durch Eine Gruppe, welche das Band für die zuſammengetretenen drei Molecüle Waſſer abgebe (als die einfachere ſei dieſe Annahme der Vorausſetzung vorzuziehen, daß in dem Glycerin-Molecul dieſe Gruppe in drei Theile — etwa C^2H^2, C^2H^2 und C^2H — geſpalten ſei, deren jeder 1 Aeq. Waſſerſtoff erſetze) und in dem Glycerin $\begin{matrix}H\\HC^6H^5O^2\\H\end{matrix}\quad\begin{matrix}O^2\\O^2\\O^2\end{matrix}$ drei durch Säure-Radicale erſetzbare Aequivalente Waſſerſtoff übrig laſſe; dieſem dreibaſiſchen Alkohol — als einen ſolchen bezeichnete Wurtz damals das Glycerin — müſſen dreierlei Arten von Aethern entſprechen, deren Exiſtenz auch durch Berthelot's Unterſuchungen nachgewieſen ſei.

Zu der Bekanntſchaft mit dreibaſiſchen oder, wie ſie nachher gewöhnlicher genannt wurden, dreiatomigen**) Alkoholen — Ein Glied dieſer Claſſe von Verbindungen hatte man doch zunächſt in dem Glycerin — kam aber nun auch bald die mit zweiatomigen. Zu den letzteren mußte ein zweiwerthiges Radical enthalten ſein; als ein ſolches: als ein Radical, welchem zweibaſiſche Natur zukomme, ſprach H. L. Buff 1855***) das

*) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLIII, p. 492. Die Bedeutung der Zeichen war auch bei ihm die ſo eben angegebene.

**) Bei der Mittheilung ſeiner Unterſuchungen über die von dem Mannit ſich ableitenden Verbindungen gebrauchte Berthelot 1856 (Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XLII, p. 1114; Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLVII, p. 350) zuerſt dieſe Bezeichnung: das Mannitan ſei, wie das Glycerin, eine Art dreiatomigen Alkohols.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCVI, S. 302.

Aethylen C^4H^4 an in einer vorläufigen Mittheilung über die Umwandlung der Chlorverbindung desſelben $C^4H^4Cl^2$ in die entſprechende Schwefelcyanverbindung, und dieſen Gedanken entwickelte Derſelbe weiter 1856 *) in einer Abhandlung über einige Aethylenverbindungen. Hier wurden den einatomigen Kohlenwaſſerſtoffen: dem Aethyl C^4H^5 (die älteren ſ. g. Aeq.-Gewichte der Elemente wurden auch hier noch zum Schreiben der Formeln angewendet) und ſeinen Homologen, dem Allyl C^6H^5 und den für es vorauszuſehenden Homologen, das Aethylen C^4H^4 und ſeine Homologen als zweiatomige gegenübergeſtellt: als Kohlenwaſſerſtoffe, deren Molecul zwei Atome Waſſerſtoff zu erſetzen im Stande ſei; erörtert wurde, welche zahlreiche Verbindungen dieſe, bisher weniger als die einatomigen unterſuchten zweiatomigen Radicale bilden können, und bei der, auf bereits bekannt gewordene Subſtanzen beſchränkten Vergleichung der Verbindungen des Aethyls und des Aethylens wurde, wenn auch nicht der Alkohol des letzteren Radicals, doch die entſprechende Schwefelverbindung: das Aethylenmercaptan $C^4H^4\begin{matrix}H\\S^2\end{matrix}$ $\begin{matrix}S^2\\H\end{matrix}$ aufgeführt. Aber bevor Buff in der 1856 veröffentlichten ausführlicheren Darlegung ſeiner Anſichten über die Conſtitution der Kohlenwaſſerſtoffe und die chemiſche Natur derſelben auch für den Aethylenalkohol die Beziehungen zu anderen Verbindungen beſprach und ſeiner bisher erfolglos gebliebenen Verſuche zur Darſtellung dieſes Alkohols erwähnte **) war Wurtz bei ſelbſtſtändiger Beſchäftigung mit demſelben Gegenſtande die Darſtellung dieſes Körpers gelungen. — Wurtz leitete 1856 ſeine erſte Mittheilung über das Glycol ***) damit ein, daß er die Beziehung zwiſchen dem Alkohol und dem Glycerin als eine

*) Proceedings of the R. Society of London, Vol. VIII, p. 188.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. C, S. 226, 236. Auch die Verſuche mit dem, von Buff als dem Aethylenchlorid analog betrachteten Chlorobenzol gaben kein den Erwartungen Desſelben entſprechendes Reſultat.

***) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XLIII, p. 199; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. C, S. 110.

der zwiſchen einer einbaſiſchen und einer dreibaſiſchen Säure ſtatthabenden ähnliche hervorhob und daran anknüpfte, es ſei ihm wahrſcheinlich geworden, daß es zwiſchen dem einatomigen Alkohol: dem Weingeiſt und dem dreiatomigen Alkohol: dem Glycerin auch intermediäre Subſtanzen geben müſſe: zweiatomige Alkohole, die den zweibaſiſchen Säuren entſprächen. Wie er von dem Aethylenjodid ausgehend Sauerſtoffſäuren-Aether des Aethylens und daraus den Aethylenalkohol ſelbſt darſtellte, brauche ich hier nicht anzugeben, aber die Erinnerung gehört hierher, daß auch Wurtz das Aethylen C^4H^4 ausdrücklich als ein zweiatomiges Radical, fähig, ſich mit 2 Aeq. Chlor zu vereinigen oder 2 Aeq. Waſſerſtoff zu erſetzen, auffaßte.

Jetzt war die Exiſtenz von drei Claſſen von Alkoholen nachgewieſen: der einatomigen oder am Früheſten als Alkohole bezeichneten, der zweiatomigen Glycole, der dreiatomigen Glycerine. Für jede dieſer Claſſen wurden neue Glieder bald in zunehmender Anzahl bekannt; ich verfolge Dies nicht, auch nicht, wie jetzt im Anſchluß an die neu zur Kenntniß der Chemiker gekommenen Subſtanzen wiederum wichtige entdeckt und Beziehungen zwiſchen allen dieſen und bereits länger bekannten eingeſehen wurden, — würde mich doch ein Verſuch in dieſer Richtung auch über die Zeit hinausführen, für welche hier zu berichten ich mir vorgenommen habe. — Mehrere Claſſen verſchieden-atomiger Alkohole hatte man jetzt, wie ſchon vorher mehrere Claſſen verſchieden-baſiſcher Säuren. Alle dieſe Verbindungen waren beziehbar auf den Typus Waſſer, den einfachen oder einen vervielfachten, unter Annahme, daß in ihnen Atomgruppen: Alkohol- oder Säureradicale von verſchiedenem Erſetzungsvermögen gegenüber Waſſerſtoff dieſen in dem Waſſer-Typus vertreten. Aber waren dieſe Atomgruppen, dieſe Radicale in dieſen, in den anderen Verbindungen, in deren Formeln ſie bei der Beziehung auf die jetzt angenommenen Typen beſonders geſchrieben figurirten, auch wirklich als geſonderte, innerhalb der Verbindungen ſelbſtſtändige Exiſtenz beſitzende Beſtandtheile zu

betrachten — ſo etwa wie ein elementares Atom gegenüber allem anderen in einem Molecul einer Verbindung mit ihm Vereinigten zweifellos als geſondert vorhanden und ſelbſtſtändig exiſtirend anzunehmen iſt —, oder war, daß man ſie ſo in den Formeln figuriren ließ, nur ein Hülfsmittel dafür, wie die Beziehungen je einer Verbindung zu anderen ſich verdeutlichen laſſen, nur der Ausdruck einer Vorſtellung, wie man ſich die Verbindungen conſtituirt denken könne, und nicht die Angabe des ſicherſten Reſultates der Forſchungen: wie die Verbindungen conſtituirt ſeien?

—

Für die Beſprechung, in welcher Weiſe ſich die Antworten auf dieſe Frage in der jetzt uns beſchäftigenden Zeit geſtalteten, muß ich auf früher in dieſer Geſchichte bereits Gebrachtes vielfach zurückverweiſen, namentlich auf das S. 579 f. Erinnerte: wie gegen 1840 ſelbſt bei einem der Chemiker, welchen die ältere Radicaltheorie ganz vorzugsweiſe ihre Ausbildung verdankte, eine Hinneigung zu der Anſicht hervortrat, daß die zuſammengeſetzten Radicale eher etwas formal Anzunehmendes als real Exiſtirendes ſeien; auf das S. 707 ff. Dargelegte: wie unſicher es nach der Aufſtellung der Typentheorie war, welche Atomgruppen von den Anhängern dieſer Lehre als zuſammengeſetzte Radicale zu betrachten ſeien, und wie der Auffaſſung gegenüber, daß ſolche Radicale in Verbindungen allerdings wirklich exiſtiren und man ſelbſt über die Art der Zuſammenfügung der erſteren etwas Beſtimmtes angeben könne, die Meinung ſich Geltung zu verſchaffen ſuchte, daß man von der Angabe der rationellen Conſtitution der Verbindungen im früher angeſtrebten Sinne ganz abzuſtehen, in den vermeintlichen zuſammengeſetzten Radicalen keineswegs geſonderte Beſtandtheile der Verbindungen anzuerkennen, ſondern in ihnen nur Reſte aus anderen Subſtanzen, die zu der Bildung gewiſſer Verbindungen beitragen, zu ſehen habe; endlich auf das S. 745 ff. Erörterte, wie nachher ſelbſt bei den Vertretern des ſogenannten Unitar-Syſtems doch wieder die Beachtung gewiſſer Atomgruppen als charak-

teriſtiſcher Beſtandtheile von Verbindungen bei aller Bezweiflung, daß man bezüglich ihrer etwas Sicheres ermitteln könne, ſich bemerklich machte. Der Beziehung der verſchiedenen Verbindungen auf einige wenige einfachſt zuſammengeſetzte als Typen ging eine Zeit voraus, in welcher gerade auf der Seite, wo nachher die Betrachtung der Verbindungen auf Grund derartiger Beziehung zu ſo großer Wichtigkeit erhoben wurde, die geſonderte Exiſtenz angebbarer zuſammengeſetzter Radicale in Subſtanzen, die aus mehreren Elementen beſtehen, im Allgemeinen nicht zugegeben wurde. Nur für einzelne Fälle wurde ſo Etwas als zuläſſig beibehalten oder galt es als nachgewieſen; von dem Cyan ſprach man z. B. als von einem ſolchen Radical, und ebenſo von der in den Nitro-Verbindungen an der Stelle von Waſſerſtoff ſtehenden Atomgruppe.

Wir haben jetzt einen Blick darauf zu werfen, welche Vorſtellungen man bei der Ausbildung der neueren Typentheorie bezüglich der Atomgruppen hatte, die man nun als Waſſerſtoff in dem Typus vertretend in den typiſch geſchriebenen Formeln der betreffenden Verbindungen eine Rolle ſpielen ließ.

Dafür, auf die oben geſtellte Frage die erſte der beiden möglichen Antworten (vergl. S. 786 f.) als die richtigere zu geben, waren neue Gründe zur Kenntniß der Chemiker gekommen, Viele unter ihnen beſtimmend, noch feſter als bisher dabei zu beharren, daß die zuſammengeſetzten Radicale in Verbindungen abgeſchloſſene Beſtandtheile der letzteren ſind, und Andere in der Beſtreitung dieſer Anſicht mäßigend oder ſie ſelbſt zu Anhängern einer bisher von ihnen verworfenen Lehre machend. Daß ſolche Radicale, wie man ſie bisher in den Alkoholen, in den Aethern angenommen hatte, iſolirbar ſeien (vergl. S. 741), ſchien Vielen die Frage thatſächlich zu entſcheiden; Frankland urtheilte 1850*), daß die Iſolirung von mehreren ſolchen Radicalen jeden Zweifel an der wirklichen Exiſtenz derſelben aus-

*) Quarterly Journal of the Chemical Society, Vol. III, p. 46; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIV, S. 63.

ſchließe und vollſtändigen und genügenden Beweis für die Richtigkeit der ſeit längerer Zeit aufgeſtellten Aethyltheorie abgebe. Ein beſtimmterer Glaube an die derartige Exiſtenz zuſammengeſetzter Radicale gab ſich jetzt aber auch ſonſt kund. — In ſeiner, 1851 veröffentlichten Abhandlung über die Aetherbildung (vergl. S. 751) ſprach Williamſon von den Radicalen der Alkohole und der Aether und ebenſo von dem in der Eſſigſäure vermutheten Radical, wie von geſondert in dieſen Verbindungen enthaltenen Beſtandtheilen; und eher für dieſe Auffaſſung als gegen ſie zeugte, wie er ſich in demſelben Jahr in ſeiner Abhandlung über die Conſtitution der Salze bezüglich der von ihm da (vgl. S. 752) gemachten Annahmen von Radicalen verwahren zu ſollen glaubte: daß er dieſe Atomgruppen, ſowie ſie in ihren Verbindungen enthalten ſeien, keineswegs als ganz identiſch mit den im freien Zuſtand zu erhaltenden betrachte, und daß Daſſelbe auch für unzerlegbare Körper, Metalle namentlich, gelte, die ganz gewiß in ihren verſchiedenen Verbindungen mit verſchiedenen Eigenſchaften und mit anderen, als die ihnen für den freien Zuſtand zukommenden ſind, enthalten ſeien. Das war ein Zugeſtändniß dafür, daß die zuſammengeſetzten Radicale ſubſtantiell ebenſo ſelbſtſtändig in Verbindungen exiſtiren, wie elementare Atome; und die Verwahrung, daß man ihnen hier gerade nicht dieſelben Eigenſchaften zuzuſchreiben habe wie für den freien Zuſtand, war von derſelben Art, wie die ſchon früher *) vorkommende Erinnerung, daß man einen in Verbindungen enthaltenen Körper nicht ſich als mit denſelben Eigenſchaften ausgeſtattet zu denken habe, die er in dem freien Zuſtande zeigt, und nicht einmal ſo weit gehend, wie Dies Gerhardt hatte geltend machen wollen, welcher ſelbſt die in Nitro-Verbindungen an der Stelle von Waſſerſtoff ſtehende Atomgruppe ausdrücklich als etwas von der Unterſalpeterſäure Ver-

*) z. B. 1838 in Liebig's S. 594 ff. beſprochener Abhandlung über die Conſtitution der organiſchen Säuren in Beziehung auf die Frage, ob man ſich in einem Kaliſalze Kalium als den einen Beſtandtheil neben einer ſauerſtoffhaltigen Atomgruppe denken könne.

ſchiedenes betrachtet hatte *). So, in dem Sinne, daß die zuſammengeſetzten Radicale in den Verbindungen reale Exiſtenz haben, äußerte ſich Williamſon auch noch 1853 nach der Darſtellung waſſerfreier einbaſiſcher organiſcher Säuren durch Gerhardt bei der Beſprechung der Wichtigkeit dieſer Entdeckung **). Was die Erkenntniß der ſubſtituirten Ammoniake (vgl. S. 753 ff.), was die der metallhaltigen organiſchen Verbindungen (vgl. S. 774 f.) lehrte, alles Dies ſchien zu Gunſten der Anſicht zu ſprechen, daß zuſammengeſetzte Radicale in Verbindungen ebenſo wie unzerlegbare Atome, und dann mit ebenſo ſelbſtſtändiger Exiſtenz begabt, enthalten ſeien. Auch Gerhardt 1853 in der ausführlicheren Mittheilung ſeiner Unterſuchungen über die waſſerfreien einbaſiſchen organiſchen Säuren äußerte ſich — wenngleich er da die ſ. g. rationellen Formeln als immer doch nur eine relative Wahrheit ausdrückend beurtheilte (vgl. S. 761) — über die Subſtitution von Gruppen elementarer Atome an die Stelle von den letzteren und darüber, daß nicht bloß organiſche Verbindungen ſondern auch unorganiſche, namentlich Säuren, zuſammengeſetzte Radicale enthalten, in einer Weiſe, welche ihn Vielen als einen Anhänger jener Anſicht erſcheinen laſſen mußte. Und damit ſtand in Einklang, wie Gerhardt ſich 1853 in der die Conſtitution der Amide betreffenden Discuſſion verhielt: als es ſich darum handelte, ob man, wie Gerhardt angenommen hatte, die Amide auf den Typus Ammoniak beziehen (das Amid einer einbaſiſchen Säure, wenn X das Radical derſelben bedeutet, als $XH^2|N$ betrachten) ſolle, oder, was Wurtz für richtiger hielt, auf den Typus Waſſer (H^2O^2, wie ihn da Wurtz noch ſchrieb; ein ſolches Amid ſei XH|NH). Im Gegenſatze zu den früher von ihm angewendeten Umſetzungs- oder ſ. g. ſynoptiſchen Formeln (vgl. S. 715) bedeuteten für Gerhardt jetzt — ſo war das da von ihm Geſagte ***) zu verſtehen — die neuen typiſchen Formeln etwas

*) 1839, in der S. 620 erwähnten Abhandlung.

**) Philosophical Magazine, 4. series, Vol. V, p. 381.

***) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXXVII, p. 281.

mehr, waren ſie als wirklich Etwas bezüglich der Molecular-Conſtitution angebend anzuſehen; dabei hob er hervor, daß nicht alle Glieder desſelben Typus den nämlichen chemiſchen Charakter beſitzen müſſen ſondern, je nach der Natur der in ihnen Waſſerſtoff des Typus erſetzenden Atome oder Atomgruppen, ganz verſchiedenen chemiſchen Charakter zeigen können. Wurtz ſeinerſeits*) ließ darüber gar nicht in Zweifel, daß er die von ihm vertheidigten Formeln als ſolche auffaßte, welche nicht etwa bloß zur Erläuterung der Bildungs- und Umſetzungsweiſe dienen können, ſondern welchen er die Bedeutung, wirklich die Conſtitution der betreffenden Verbindungen auszudrücken, zu attribuiren berechtigt ſei.

Ließ man es gelten, daß Dem ſo ſei: daß wirklich die zuſammengeſetzten Radicale in Verbindungen geſondert exiſtirende Beſtandtheile ſeien, ſo war eine Ausgleichung zwiſchen zwei ſich vorher ſo heftig befehdenden Lehren: der Radicaltheorie einerſeits und der Subſtitutions- und Typentheorie andererſeits erreicht; der erſteren war dann entnommen, welcher Art die in complicirteren Verbindungen enthaltenen näheren, ſelbſt ſchon zuſammengeſetzten Beſtandtheile ſeien; der Grundgedanke der letzteren war anerkannt, daß ähnliche Verbindungen nach gleichem Muſter und in gleicher Weiſe der Zuſammenfügung der darin enthaltenen, für ſich ſtehenden einfachen oder zuſammengeſetzten Theile gebildet ſeien, um ein Beträchtliches weiter ſchien die Einſicht gefördert, wie die Zuſammenfügung der Theile ſolcher Verbindungen ſei und daß ſie ſelbſt bei Subſtanzen von unähnlichem chemiſchem Charakter eine ähnliche ſein könne, und Dem, was die Entdeckung der Subſtitutions-Vorgänge ergeben hatte, war dabei volle Rechnung getragen. Bezüglich der zuſammengeſetzten Radicale ſelbſt hatte man beibehalten, was auf dem Grenzgebiete der unorganiſchen und der organiſchen Chemie und was innerhalb der erſteren ſo frühe ſchon bezüglich ſolcher Radicale erkannt und vermuthet worden war: das Cyan und

*) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXXVII, p. 357.

das Ammonium, und war man wieder zurückgekehrt zu den Ausgangspunkten, von welchen aus die Radicaltheorie 1832 und in den folgenden Jahren erst in der organischen Chemie Leben gewonnen hatte: zu den wichtigeren der jetzt angenommenen Radicale gehörten gerade solche von der Art des Benzoyls und des Aethyls; für diese Radicale war jetzt anerkannt, daß der in ihnen enthaltene Wasserstoff durch Chlor und ähnliche Elemente, durch die Nitro- oder die Amido- oder eine andere Gruppe ersetzt sein könne. Da durfte Williamson 1853 (in dem S. 790 erwähnten Aufsatz) es hervorheben, daß die Erklärung neuer und wichtiger Vorgänge nun ermöglicht sei durch die Combination von zwei Betrachtungsweisen, die früher (jede nur für sich entwickelt und angewendet worden seien und deren eine, die Typentheorie, Gerhardt früher als mit der anderen, der Radicaltheorie, unverträglich beurtheilt habe, während jetzt auch Dieser den Chemikern sich zugesellt habe, die in jeder dieser Lehren eine nothwendige und ganz natürliche Ergänzung der andern sehen. Eine Zeit war jetzt gekommen, wo auf derselben Seite, von welcher aus die electrochemische Theorie so lebhaft bestritten worden war, die Ausdrucksweise dieser Theorie als doch zur Benutzung geeignet befunden wurde; als nach dem positiven Ende einer Reihe hin stehend bezeichnete Gerhardt 1853 (in der S. 761 f. besprochenen Abhandlung) solche Glieder des Wasser-Typus, welche sich dem Kalium- oder dem Aethyloxydhydrat analog verhalten, und als nach dem negativen Ende hin stehend solche von entschieden hervortretenden sauren Eigenschaften; die Charakterisirung als positiv oder negativ wurde in entsprechender Weise auf die in den Verbindungen enthaltenen Atome und Atomgruppen angewendet, welche Wasserstoff im Typus ersetzen, und auch für andere, von anderen Typen sich ableitende Reihen wurde die Unterscheidung der auf der positiven und der auf der negativen Seite stehenden Verbindungen gemacht. Nach der erbitterten Bekämpfung der Binar-Theorie durch die ihr entgegengestellte Unitar-Theorie war eine Zeit gekommen, in welcher sogar der ersteren wieder Be-

rechtigung in gewiſſem Grade zuerkannt wurde; ſo von Wurtz 1855 (in der S. 766 erwähnten Abhandlung), als er — gleichfalls die wechſelſeitige Ergänzung der Radical- und der Subſtitutions-Theorie betonend — ſich dahin ausſprach: binäre Conſtitution und Bildung der Verbindungen durch Addition ſei das Weſentliche der älteren dualiſtiſchen Betrachtungsweiſe geweſen, binäre Conſtitution und Bildung der Verbindungen durch Subſtitution ſei das der neueren, ſo wie man dieſelbe jetzt noch annehmen könne.

Der Glaube an die abgeſchloſſene Exiſtenz zuſammengeſetzter Radicale in Verbindungen war aber ſchon zu der Zeit, wo die neue Typentheorie ausgebildet wurde, kein allgemein getheilter, und ſelbſt Diejenigen, welche ſich zuerſt in dem Sinne desſelben geäußert hatten, gaben bald andere Anſchauungen kund. Wenn Odling in der 1854 (vgl. S. 765) veröffentlichten Abhandlung über die Conſtitution der Säuren und der Salze, auf deren Inhalt ſchon wiederholt hinzuweiſen war, ſolche Verbindungen wie ſalpeterſaures oder cyanſaures Kali und Schwefelcyankalium auf Waſſer oder Schwefelwaſſerſtoff mit dem Bemerken bezog, die Betrachtung dieſer Salze als Sauerſtoff- oder Schwefelverbindungen unabhängig und ſelbſtſtändig exiſtirender zuſammengeſetzter Subſtanzen halte er für eine richtige, ſo war er doch nicht der Meinung, daß alle von ihm behufs der Beziehung von Säuren und Salzen auf den einfachen oder vervielfachten Waſſer-Typus als Radicale angenommenen zuſammengeſetzten Subſtanzen in dieſer Weiſe aufzufaſſen ſeien; abgeſehen davon, daß ihm damals mehrerlei Formulirungen für die nämliche Verbindung als möglich erſchienen (vgl. S. 778), erklärte er ausdrücklich, er betrachte es keineswegs als für die Gültigkeit der von ihm dargelegten Anſichten nothwendig, daß alle die in den gegebenen Formeln als Theile von Verbindungen geſchriebenen zuſammengeſetzten Subſtanzen wirkliche oder gar unabhängige Exiſtenz beſitzen, ſondern er gebrauche ſie nur, um unter den verſchiedenen möglichen Anordnungen der Elemente diejenigen erkennen zu laſſen, welche er als die wahr-

ſcheinlichſte Wirkung der an der Bildung einer Verbindung Antheil nehmenden Affinitäten erläuternd anſehe. Verſchiedene Formeln: einmal eine und das anderemal eine weſentlich andere Conſtitution, was die Annahme zuſammengeſetzter Subſtanzen als Theile einer Verbindung und die typiſche Beziehung der letzteren betrifft, dieſen beilegend, findet man um dieſe Zeit manchmal ſchon als gleich zuläſſige hingeſtellt; ſo z. B. bei Williamſon in der S. 781 f. erwähnten Abhandlung. 1855 *) ſprach ſich Odling noch einmal dahin aus, daß die Annahme von näheren Beſtandtheilen, ſ. g. Radicalen, in organiſchen Verbindungen nur in ſo fern zuläſſig ſei, als ſie einen Ausdruck für das chemiſche Verhalten der letzteren und die Beziehungen derſelben untereinander abgebe, nicht aber als der Ausdruck der wirklichen Conſtitution der Verbindungen. Auch Gerhardt erklärte 1855 **) bei Gelegenheit der Frage, ob die Salicylſäure als eine ein- oder eine zweibaſiſche Säure zu betrachten und Dem entſprechend von dem einfachen oder dem verdoppelten Waſſer-Typus abzuleiten ſei: man könne das Eine und das Andere thun, je nach den Verbindungen, mit welchen man jene Säure vergleichen wolle, und er könne nicht oft genug es wiederholen, daß es vollkommen unnütz ſei, über die Gültigkeit ſ. g. rationeller Formeln zu discutiren, da dieſe immer nur Beziehungen, Analogien ausdrücken und die beſten Formeln diejenigen ſeien, welche die meiſten Beziehungen, die meiſten Analogien ausdrücken und welche zu neuen Entdeckungen führen.

Was eben noch an Einſicht bezüglich der Conſtitution der chemiſchen Verbindungen erreicht zu ſein ſchien (vgl. S. 788 ff.), war jetzt wieder in Frage geſtellt, und als chimäriſch wurde abermals das Streben beurtheilt, zu einer ſolchen Einſicht zu gelangen. In ſeinem Traité de chimie organique, welcher ſo großen Einfluß auf die Vorſtellungen vieler Chemiker ausübte, leitete Gerhardt 1856 die Darlegung der allgemeineren Er-

*) Chemical Gazette f. 1855, p. 176.

**) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLV, p. 106.

gebniſſe der Forſchung*) mit der Bekämpfung des Vorurtheiles ein, daß man durch chemiſche Formeln die Molecular-Conſtitution der Körper, nämlich wie die Anordnung der Atome in den kleinſten Theilchen der Körper wirklich ſei, ausdrücken könne. Gerade ſo, wie in der Zeit, in welcher die dualiſtiſche Betrachtungsweiſe durch die Vertreter der Unitar-Theorie beſtritten worden war (vgl. S. 713 ff.), wurde wiederum geltend gemacht, daß die Formeln nur Beziehungen und Analogien ausdrücken und nur dieſe Bedeutung haben können, und daß alle Discuſſionen darüber müſſige ſeien, in welcher Form ein oder das andere Element, eine oder die andere Atomgruppe in einer gewiſſen Verbindung enthalten ſei. Begreiflich ſei ihm noch, wenn man zur Verdeutlichung der Entſtehung und des Verhaltens der ſ. g. Nitro-Verbindungen davon ſpreche, daß in ſie Stickſtoff in der Form der Atomgruppe NO_2 (N = 14 u. O = 16 für H = 1) eingeführt ſei; begreiflich auch noch, daß man zur Angabe des ungleichen Verhaltens zweier metamerer Verbindungen wie des Methyläthers der Eſſigſäure und des Aethyläthers der Ameiſenſäure ſich ſo ausdrücke, die eine enthalte Kohlenſtoff und Waſſerſtoff in der Form von Methyl und von Acetyl, die andere in der Form von Aethyl und Formyl. Aber was die Einen zu dem genannten Zwecke in ſolcher Form hervortreten laſſen, können Andere in anderer Form zur Verdeutlichung derſelben Thatſachen und Beziehungen ausdrücken. Wenn es ſich nicht um Meinungsdifferenzen in Betreff von Thatſachen handle, ſei ein Streit, welcher ausſchließlich auf die Schreibart der Formeln gehe, etwas ganz Unfruchtbares; nur in ſo fern ſei eine Wahl zwiſchen verſchiedenen Schreibarten etwas nicht ganz Gleichgültiges als die eine an mehr Analogien erinnernd, fruchtbarer an neuen Gedanken, conciſer und correcter ſein könne, als eine andere. Der Mehrzahl der Chemiker entgegen gebrauche er das Wort Radical nur in dem Sinne, daß damit eine Beziehung ausgedrückt werde, und nicht in dem, daß darunter ein iſolirbarer

*) T. IV, p. 561 ss.

oder isolirt existirender Körper verstanden sei; wo er von einem Radical spreche, bezeichne er damit nicht eine Substanz mit denjenigen Eigenschaften, welche sie im isolirten Zustand haben würde, sondern nur ein Element oder eine Gruppe von Elementen, welches oder welche bei gegenseitiger Zersetzung einer Verbindung durch eine andere aus einem Körper in einen anderen übergehe. Ausführlich wurde im Anschlusse hieran erörtert *), daß einer und derselben Verbindung nicht etwa nur Eine sondern mehrere rationelle Formeln beigelegt werden können, die erstere — je nach den Reactionen, um deren Veranschaulichung es sich handelt — sich bald auf einen, bald auf einen anderen Typus mit gleichem Rechte beziehen lasse und dann in entsprechender Weise bald eine, bald eine andere Atomgruppe wie als Radical in ihr enthalten in die typische Formel zu schreiben sei; ausdrücklich verwahrte sich Gerhardt dagegen **), daß den von ihm benutzten Typen dieselbe Bedeutung zugeschrieben werde, wie sie Dumas' Typen haben sollten, denn die letzteren seien auf die vorausgesetzte Anordnung der Atome in den Körpern bezüglich gewesen und die Erkenntniß dieser Anordnung sei nach seiner, Gerhardt's, Ansicht der experimentalen Forschung unzugänglich. Als wirklich feststellbar erschien jetzt nur, in welchen Verhältnissen die Gewichte der Molecüle verschiedener Substanzen stehen und nach welchen Verhältnissen die in diesen Gewichten enthaltenen Mengen von Elementen bei chemischen Umsetzungen zwischen verschiedenen Substanzen für jede der letzteren zum Aus- oder Eintreten kommen; etwas abweichend von Dem, was früher (vgl. S. 714) als das unitäre System bezeichnet worden war, verstand jetzt ***) Gerhardt darunter das Ganze der von ihm angewendeten und wesentlich darauf gegründeten Betrachtungsweisen, daß consequent dieselbe Einheit für die Ermittelung der Moleculargewichte zu Grunde gelegt und dieselbe Einheit der Reaction für die Vergleichung

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 576 ss.

) Daselbst, p. 586. *) Daselbst, p. 585.

der chemiſchen Functionen der Körper in Anwendung gebracht werde.

Eine und dieſelbe Verbindung erſchien alſo jetzt — je nachdem ihre Entſtehung und ihr Verhalten unter gewiſſen Umſtänden oder unter anderen zu verdeutlichen ſei — mit verſchiedener Abtheilung des in ihr Enthaltenen als bald auf einen, bald auf einen anderen Typus beziehbar. Als Typen waren bis dahin der Waſſerſtoff- oder Chlorwaſſerſtoff-Typus, der Waſſer-Typus und der Ammoniak-Typus angenommen worden: die zuerſt gewählten einfachen Typen und die Vervielfachungen derſelben, welche man, um überhaupt die Beziehung der verſchiedenen bekannten Verbindungen auf ſolche Typen durchführen zu können, annehmen *mußte* (vgl. S. 764 ff.). Es wurde nun aber auch dargelegt, daß man noch viel mannigfaltigere Muſter, wie ſich der Aufbau von complicirter zuſammengeſetzten Verbindungen aus Molecülen einfacher zuſammengeſetzter Subſtanzen durch Eintreten von elementaren Atomen und Atomgruppen an die Stelle von Waſſerſtoff in dieſen Subſtanzen denken laſſe, annehmen *könne* und behufs ſolcher Verdeutlichung zweckmäßig annehme. Zu jenen einfachen Typen und ihren Vervielfachungen kamen auch noch die ſ. g. gemiſchten Typen.

Eine Vorſtellung, welche als eine Beziehung einer Verbindung auf zwei verſchiedene, als typiſche angenommene Subſtanzen aufzufaſſen war, hatte bereits 1854 *Odling* (in ſeiner S. 765 citirten Abhandlung) der Formulirung des unterſchwefligſauren Natrons als $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\2Na'\end{matrix}\right\}O''+S''$ zu Grunde gelegt; wie gleichzeitig auf Waſſer und Schwefelwaſſerſtoff, $\left.\begin{matrix}HHO\\HHS\end{matrix}\right\}$, zu beziehend ließ ſich da das genannte Salz denken, während das ſchwefelſaure Natron $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\2Na'\end{matrix}\right\}2O''$ von dem verdoppelten Waſſer-Typus $\begin{matrix}HHO\\HHO\end{matrix}$ abgeleitet war. Aber hier waren es doch noch ſelbſt dem nämlichen Typus zugehörige Subſtanzen, von welchen Molecüle als zur Grundlage für die Ableitung einer complicirteren Verbindung zuſammentretend zu denken waren. — Anderer Art waren die ge-

miſchten Typen, welche Kekulé 1857*) als zu benutzende vorbrachte. Es geſchah Dies im Anſchluß an die Discuſſion der Frage, wie man die ſ. g. gepaarten Verbindungen zu betrachten habe: Verbindungen, deren Unterſcheidung unter dieſer Bezeichnung S. 620 beſprochen worden war und welche man noch während des Aufkommens und der Ausbildung der neueren Typen-Theorie gewöhnlich als etwas Beſonderes bietend anſah, wenn auch nicht Uebereinſtimmung bezüglich Deſſen vorhanden war, welche Merkmale eigentlich den ſo zu bezeichnenden Körpern zukommen, und die Unſicherheit dadurch ſich noch ſteigerte, daß in der jetzt zu beſprechenden Zeit Gerhardt den überhaupt unbeſtimmten und nicht conſequent feſtgehaltenen Begriff der gepaarten Verbindungen durch die Einſchiebung des auch ziemlich vagen Begriffes nun ſo genannter conjugirter Verbindungen noch unbeſtimmter ſein ließ. Auf eine ausführlichere Berichterſtattung bezüglich der die ſ. g. gepaarten Verbindungen betreffenden Anſichten: wie ſie nach einander aufgeſtellt wurden und wie ſie neben einander Geltung beanſpruchten, gehe ich hier nicht ein; aber es genügt auch hier die Erinnerung, daß man als gepaarte Verbindungen namentlich noch ſolche anſprach, welche aus der Einwirkung unorganiſcher Säuren auf organiſche Subſtanzen reſultirend einen Reſt aus den erſteren Säuren in ſich enthalten, und zwar — im Gegenſatze zu Dem, was man als Fälle von Subſtitution anſah — einen Reſt, welcher in das gemäß der Typentheorie in der Subſtanz anzunehmende Radical eintretend darin nicht Waſſerſtoff nach dem Aequivalentverhältniß erſetze. Die aus der Benzoëſäure — typiſch geſchrieben $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O$ (C=12 und O=16 für H=1) — bei Einwirkung von Schwefelſäure-Anhydrid entſtehende Sulfobenzoëſäure wurde als zweibaſiſche Säure auf den verdoppelten Waſſer-Typus unter Beilegung der Formel $\left.\begin{matrix}C^7H^4(SO^2)O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ bezogen und als in ihr enthalten wurde ein ſ. g. gepaartes Radical angenommen, welches

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CIV, S. 129.

auch in der von dieſer Säure ſich ableitenden, auf den verdoppelten Chlorwaſſerſtoff-Typus zu beziehenden Chlorverbindung: dem Sulfobenzoylchlorid $C^7H^4(SO^2)O\}Cl^2$, in der auf den verdoppelten Ammoniak-Typus zu beziehenden Amid-Verbindung der genannten Säure, dem Sulfobenzamid $C^7H^4(SO^2)O\}H^4\}N^2$ enthalten ſei; in ähnlicher Weiſe formulirte man ähnlich entſtehende Verbindungen, glaubte man dieſelben unter Annahme complicirter zuſammengeſetzter Radicale von den bis dahin in Anwendung gekommenen Typen ableiten zu können. Kekulé legte 1857 dar, daß ſolche Verbindungen ſich auch unter Annahme einfacher zuſammengeſetzter Radicale von Typen ableiten laſſen: von complicirter zuſammengefügten Typen, die nicht wie die ſ. g. vervielfachten mehrere Molecüle des nämlichen Typus ſondern mehrere Molecüle von verſchiedenem Typus zur Grundlage haben, welche Molecüle ſämmtlich durch das Eintreten mehratomiger Radicale zuſammengehalten werden; die eben genannten Verbindungen ſeien z. B. ableitbar:

d. Sulfobenzoëſäure	v. d. Typus	d. Sulfobenzoylchlorid	v. d. Typus	d. Sulfobenzamid	v. d. Typus
$(C^7H^4O)''$	HH	$(C^7H^4O)''$	HH	$(C^7H^4O)''$	$2H^3N$
$(SO^2)''$ } O	HHO	$(SO^2)'',Cl^2$	2HCl	$(SO^2)''$ } N^2	HH
H^2 } O	HHO			H^4	

Die in den typiſch geſchriebenen Formeln ſtehenden Radicale betrachtete aber auch Kekulé nicht als in den Verbindungen abgeſchloſſen exiſtirende Theile der letzteren; er ſprach vielmehr ſeine Anſicht dahin aus, die Radicale ſeien Nichts weiter als die bei beſtimmten Zerſetzungen von Verbindungen gerade unangegriffen bleibenden Reſte aus dieſen, und in der nämlichen Subſtanz könne alſo, je nachdem ein größerer oder ein kleinerer Theil der das Molecul derſelben bildenden Atomgruppe angegriffen werde, ein kleineres oder ein größeres Radical angenommen werden.

Die Anſicht, daß die Gruppirung der Atome in den Molecülen der Verbindungen erkennbar ſei, daß in complicirteren Verbindungen gewiſſe Theile derſelben eine aparte Stellung und

Bedeutung haben, bei der Formulirung der Verbindungen unter Beziehung derſelben auf die in der neuern Typentheorie zuerſt angenommenen Typen gewiſſe elementare Atome als typiſche (vgl. S. 780), gewiſſe Atomgruppen als zuſammengeſetzte Radicale zu unterſcheiden ſeien und jede Verbindung an ſich, ſo lange ſie für ſich beſtehe, auf Einen beſtimmten Typus zu beziehen ſei, — dieſe Anſicht hatte in der jetzt zu beſprechenden Zeit noch Anhänger. Geſtützt erſchien ſie Mehreren damals auch durch Das, was (von 1854 an) bei Unterſuchungen über die Beziehungen gefunden wurde, welche zwiſchen den Raumerfüllungen der durch die Moleculargewichte ausgedrückten Mengen verſchiedener Verbindungen für den tropfbar-flüſſigen Zuſtand und der atomiſtiſchen Zuſammenſetzung ſtatthaben: daß auf die Größe der Raumerfüllung die Atomgewichtsmenge eines oder des anderen Elementes einen ungleichen Einfluß ausübe, je nachdem das Element ein typiſches Atom abgebe oder innerhalb eines Radicals ſtehe, und daß gewiſſe, jene Beziehungen betreffenden Regelmäßigkeiten nur dann ſich zeigen, wenn man dem nämlichen Typus zugehörige Verbindungen unter einander vergleiche; immerhin ſchien hier ein, wenn auch nur beſchränkt zu benutzender Anhaltspunkt gegeben zu ſein, für eine Verbindung im Ruhezuſtande, d. h. ſo lange ſie nicht der Einwirkung umwandelnder Agentien unterliegt, erkennen zu laſſen, welchem Typus ſie zuzurechnen, welcher Art ihre Conſtitution ſei. — Aber die Vertretung dieſer Anſicht trat zurück davor, wie geltend gemacht wurde, daß die Aufgabe der Chemie die Conſtatirung und Deutung des chemiſchen Verhaltens der verſchiedenen Körper: der Umwandlungen, deren dieſe ſich fähig erweiſen, ſei. Dieſe Umwandlungen in einfachſter Form zu verdeutlichen, bot die Beziehung der nämlichen Verbindung — je nach Umſtänden — bald auf dieſen, bald auf jenen Typus, das Hinſchreiben bald dieſes, bald jenes Theiles der ihr Molecul zuſammenſetzenden elementaren Atome in Form eines Radicals unläugbare Vortheile. Die Zahl der Typen, auf welche die Beziehung namentlich etwas zuſammengeſetzterer Verbindun-

gen möglich war, war durch das Hinzukommen der ſ. g. gemiſchten Typen zu den von Gerhardt zunächſt benutzten einfachen und den vervielfachten vergrößert; noch mehr vergrößert wurde ſie dadurch, daß den drei bisher angenommenen und von Gerhardt noch 1856*) ausdrücklich als für die Claſſification der organiſchen Verbindungen ausreichend beurtheilten einfachen Typen: dem Waſſerſtoff- oder Chlorwaſſerſtoff-Typus HH o. HCl, dem Waſſer-Typus H^2O und dem Ammoniak-Typus H^3N jetzt auch noch ein vierter einfacher: der Kohlenwaſſerſtoff-Typus H^4C zugefügt wurde.

Von den Repräſentanten der neueren Typentheorie war vor 1857 allgemein der Kohlenſtoff in einer organiſchen Verbindung als in der Form eines Radicals oder mehrerer Radicale darin enthalten oder doch zu ſchreibend betrachtet worden: Dem entſprechend, daß bei Umwandlungen ſolcher Verbindungen der Kohlenſtoff in weitaus den meiſten Fällen mit Anderem vereinigt bleibt, er weniger leicht für ſich bei ſolchen Umwandlungen zugeht oder austritt und keine Verbindungen bekannt waren, welche in der Art den Kohlenſtoff als etwas apart Stehendes in's Auge zu faſſen hätten veranlaſſen können, wie es z. B. gewiſſen Sauerſtoff-Verbindungen (vom Typus Waſſer) gegenüber entſprechende Schwefel-Verbindungen, gewiſſen Stickſtoff-Verbindungen (vom Typus Ammoniak) gegenüber entſprechende Phosphor-Verbindungen für den Sauerſtoff, den Stickſtoff thun konnten. In den organiſchen Stoffen — ſo wurde ausdrücklich gelehrt**) — kommen Complexe von Kohlenſtoff mit anderen Grundſtoffen vor, die, wie die Grundſtoffe in den unorganiſchen ſo in den organiſchen Stoffen die Rolle von Radicalen übernehmen. Die einfachſte Sauerſtoff-Verbindung des Kohlenſtoffs: das Kohlenoxyd wurde wie ein Radical ſich verhaltend angeſehen, die Kohlenſäure wurde als eine Verbindung dieſes Radicals, des Carbonyls mit Sauerſtoff, die einfachſte Waſſerſtoff-

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 588.

**) Limpricht's Grundriß der organiſchen Chemie (1855), S. 2.

Verbindung des Kohlenstoffs: das Sumpfgas wurde als eine Verbindung von Wasserstoff mit Methyl formulirt. — Eine andere Betrachtungsweise wurde 1857 versucht. Im Anfange dieses Jahres sprach sich Kekulé in einer Mittheilung über die Constitution des Knallqueckſilbers *) dahin aus, diese Verbindung könne unter Beilegung der Formel $C^2(NO^4)Hg^2(C^2N)$ (Kekulé gebrauchte da die Zeichen C = 6, O = 8, N = 14, Hg = 100 für H = 1) als Glied einer großen Classe von Körpern aufgefaßt werden, zu welcher das Sumpfgas C^2H^4, das Methylchlorür C^2H^3Cl, das Chloroform C^2HCl^3 und viele andere bekannte Substanzen gehören, welche von dem Sumpfgas sich ableiten lassen, indem man an die Stelle von Wasserstoff in dem letzteren Anderes — chemisch Unzerlegbares oder Zusammengesetztes — nach dem Verhältniß der Aeq.-Gewichte eingetreten denkt. Dem nämlichen Typus zähle er alle diese Verbindungen zu, sagte Kekulé, unter Beifügung, daß er dabei das Wort Typus nicht in dem Sinne von Gerhardt's Unitätstheorie nehme sondern in dem Sinne, in welchem es zuerst von Dumas gelegentlich der folgenreichen Untersuchungen Desselben über die Typen gebraucht worden sei; er wolle dadurch wesentlich die Beziehungen andeuten, in welchen die von ihm so zusammengestellten Körper unter einander stehen: daß der eine unter dem Einflusse geeigneter Agentien aus dem anderen erzeugt oder in den anderen übergeführt werden kann. Aber als geradezu den Gerhardt'schen Typen an die Seite zu stellend erschien bald dieser Typus: der einfache Kohlenwasserstoff-Typus; dazu führte, auch noch 1857, die Erkenntniß, daß das bezüglich seines relativen Gewichtes richtig bestimmte Kohlenstoffatom, C = 12 für H = 1, als ein vierwerthiges Atom in diesem Typus gerade so 4 Aeq. Wasserstoff oder Anderes zusammenhalten könne, wie das dreiwerthige Stickstoffatom, N = 14, in dem Ammoniak-Typus 3 Aeq., wie das zweiwerthige Sauerstoffatom, O = 16, in dem Wasser-Typus 2 Aeq., wie das einwer-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CI, S. 204.

thige Chloratom, Cl = 35,5, in dem Chlorwaſſerſtoff-Typus 1 Aeq. mit ihm Vereinigtes. — Aber für die Darlegung dieſer Erkenntniß und Deſſen, was mit ihr im nächſten Zuſammenhange ſtand, iſt es nothwendig, die Ausbildung der Anſichten über die ſ. g. Werthigkeit oder Valenz von Atomen und Atomgruppen und über den Zuſammenhalt der in einem Molecul einer Verbindung enthaltenen Theile desſelben durch Ausgleichung der ihnen zuſtehenden Verwandtſchaftseinheiten mit in Betracht zu ziehen; und dafür muß ich an das S. 767 bis 786 Beſprochene anknüpfen.

Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, was als hauptſächlich Wichtiges in Beziehung auf dieſe Gegenſtände, für weiteres Vorſchreiten Ausgangspunkte bietend, bald nach 1850 vorgebracht worden war. Zweckmäßig hebe ich wohl aus jener längeren Beſprechung die Hauptpunkte, welche jetzt ſpecieller zu erörternde Fragen betrafen, hier kurz hervor, dabei gleich über Einiges berichtend, was auch noch der bisher durchgegangenen Zeit zugehörig die ſpätere Löſung dieſer Fragen vorbereiten half oder doch für die damalige Auffaſſung derſelben erläuternd iſt.

Williamſon hatte 1851 (vgl. S. 773) gewiſſe Atomgruppen als 2 Atomen Waſſerſtoff äquivalent betrachtet. Frankland hatte 1852 (vgl. S. 775 f.) darauf aufmerkſam gemacht, daß gewiſſe Elemente und namentlich Metalle vorzugsweiſe nach einigen ganz beſtimmten atomiſtiſchen Verhältniſſen mit Andersartigem (für welches die Atomgewichte als den Aequivalentgewichten entſprechend angenommen wurden) Verbindungen eingehen. Weitergehend hatten dann 1853 (vgl. S. 776) Gerhardt und Chiozza für ſauerſtoffhaltige Atomgruppen und 1854 (vgl. S. 776 ff.) Odling für ſolche Atomgruppen und für elementare Atome beſprochen, welche Erſetzungswerthe denſelben, dem Waſſerſtoff in Typen gegenüber, beizulegen ſeien; und in den zwei nächſtfolgenden Jahren (vgl. S. 781 ff.) wurden auch organiſche Radicale, welche keinen Sauerſtoff enthalten,

als ſolche, denen in dieſer Beziehung größere Erſetzungswerthe zukommen: die Befähigung, für 3 oder 2 Atome Waſſerſtoff einzutreten, durch Williamſon, Wurtz, H. L. Buff hervorgehoben.

Das Erſetzungs- oder Verbindungsvermögen, welches in ſolcher Weiſe einzelnen elementaren oder ſelbſt ſchon zuſammengeſetzten Atomen zugeſchrieben wurde, wurde wenigſtens für die meiſten von ihnen nicht als ein conſtantes angeſehen. Die nämliche Atomgruppe betrachtete Williamſon 1851 (vgl. S. 773) als fähig, in verſchiedenen Verbindungen verſchieden viele Atome Waſſerſtoff in Dem, was behufs der typiſchen Beziehung der einen und der anderen Verbindung als Grundlage der Vergleichung genommen war, zu vertreten; das nämliche elementare Atom betrachtete Frankland 1852 (vgl. S. 775 f.) als fähig, bald mit einer, bald mit einer anderen beſtimmten Anzahl andersartiger elementarer oder ſelbſt ſchon zuſammengeſetzter Atome Verbindungen zu bilden. Odling war 1854 (vgl. S. 777 ff.) der Anſicht, auch eine und dieſelbe Atomgruppe, und das nämliche elementare Atom könne mit verſchiedenen Erſetzungs- oder Aequivalentwerthen wirken, wenn auch den Atomen gewiſſer Elemente, dieſe als ſ. g. typiſche genommen, ein conſtanter Wirkungswerth beigelegt wurde: dem Waſſerſtoffatom immer derſelbe, als Maß für die Wirkungswerthe von Anderem dienende, dem Chloratom immer derſelbe, dem des Waſſerſtoffatoms gleichkommende, dem Sauerſtoffatom (O = 16 für H = 1) immer derſelbe, das Zweifache von dem des Waſſerſtoff- oder des Chloratoms betragende. Auch Williamſon ſprach ſich damals (vgl. S. 781) wiederum in dem Sinne aus, daß das nämliche Atom in verſchiedenen Verbindungen Waſſerſtoff nach verſchiedenen Verhältniſſen erſetzen könne. So äußerte ſich auch Wurtz 1855 (in der S. 766 erwähnten Abhandlung) dahin: ihm ſcheine überhaupt jetzt der Augenblick gekommen zu ſein, die Meinung aufzugeben, daß den einfachen Körpern in allen ihren Verbindungen dieſelbe Form, derſelbe Molecularzuſtand und, geradezu geſagt, dasſelbe

Aequivalent zukomme. Und Gerhardt lehrte 1856*), daß, wenn ein Element mehrere, anderen Verbindungen gegenüber wechſelſeitiger Zerſetzung fähige Oxyde bilde, in dieſen für das als Radical betrachtete Element das nämliche Zeichen (=Gewicht) verſchiedenen Mengen Waſſerſtoff äquivalent ſei oder dasſelbe Element verſchiedene Aequivalente habe, dann aber jedem von dieſen Aequivalenten beſondere Eigenſchaften entſprechen; ſolchen Elementen wie Metallen, welche mehrere baſiſche oder mehrere ſaure Oxyde bilden können, auch dem Stickſtoff und dem Phosphor ſeien offenbar mehrere Aequivalente zukommend.

Atomgruppen oder Atome, welche man als zu der Vertretung von mehreren Atomen Waſſerſtoff oder Aehnlichem befähigt anſah, waren auch, doch nicht durchweg, bereits als das Band aufgefaßt worden, durch welches ſonſt getrennt Exiſtirendes in Zuſammenhang gebracht ſei; und auf gewiſſe elementare Atome, als von Anderem eine für die erſteren charakteriſtiſche Anzahl von Atomen oder Aequivalenten bindend, war hingewieſen worden. Williamſon betrachtete 1851 (vgl. S. 773) ſolche Atomgruppen, welche (wie CO z. B., wenn die Zeichen die neueren Atomgewichte bedeuten) 2 Atomen Waſſerſtoff äquivalent ſeien, als befähigt, zwei Molecüle einer Subſtanz (Kalihydrat) durch Erſetzung von je 1 Atom Waſſerſtoff in jedem zu einer Verbindung (kohlenſaurem Kali) zuſammen zu halten. Nach dem, was Frankland 1852 (vgl. S. 775 f.) über die Tendenz gewiſſer Elemente ausgeſprochen hatte, nach wenigen und beſtimmten atomiſtiſchen Verhältniſſen mit anderen Elementen oder Atomgruppen Verbindungen zu bilden, erſchien Ein Atom eines jener Elemente als das eine gewiſſe Anzahl der damit vereinigten elementaren oder zuſammengeſetzten Atome Zuſammenhaltende. Daß Dies in Dem, was Odling 1854 bezüglich der Conſtitution vieler Verbindungen darlegte, für ſolche Verbindungen, welche auf einen vervielfachten Waſſer-Typus bezogen wurden, nicht mehr gewahrt war, hatte ich bereits (S. 780) zu erin-

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 602.

nern; unter ſich durch Nichts zuſammengehalten ſtanden, wie ein Anblick der S. 777 f. gegebenen Formeln erkennen läßt, einerſeits eine gewiſſe Anzahl typiſcher Sauerſtoffatome mit der doppelten Anzahl ſ. g. repräſentativer Werthe, andererſeits mit der letzteren Anzahl ſolcher Werthe mehrwerthige und einwerthige Atome und Atomgruppen, manchmal auch nur mehrwerthige oder nur einwerthige. Die Vorſtellung, nach welchem Verhältniß Erſetzung innerhalb eines vervielfachten Typus ſtattfinde, war da entſchieden vorwaltend vor der, wie hier der Zuſammenhalt des Ganzen bewirkt ſei. Letzteres wurde damals aber wieder (vgl. S. 780 f.) von Williamſon beachtet; es trat auch, als man dann zu der Erkenntniß mehrwerthiger Kohlenwaſſerſtoffe gelangte, namentlich bei Wurtz (vgl. S. 784) 1855 ſehr beſtimmt hervor. Auch Wurtz hatte vorher dafür, in welcher Weiſe das Molecul einer Verbindung conſtituirt zu betrachten ſei, weſentlich nur Dem Rechnung getragen, daß gleich viele Atome oder Atomgruppen, oder dann bei Unterſcheidung verſchiedener Valenzen derſelben: daß gleich viele Verwandtſchaftseinheiten (wie wir das von ihm als Baſicität oder Atomicität Bezeichnete überſetzen dürfen) in dem in einem Typus einerſeits (bei dem Waſſer-Typus z. B. auf der Seite des typiſchen Sauerſtoffs) und andererſeits (auf der Seite des mit dem typiſchen Sauerſtoff Vereinigten) Stehenden enthalten ſeien: ſo 1853 bei der Discuſſion bezüglich der Conſtitution der Amide, von welcher S. 790 die Rede geweſen war, ſo noch 1855 bei der S. 766 erwähnten Darlegung, daß die Gerhardt'ſchen Typen Waſſer und Ammoniak als Vervielfachungen des einfachſten, des Waſſerſtoff-Typus aufzufaſſen ſeien. Gerhardt hatte für die neben dem Waſſerſtoff- oder Chlorwaſſerſtoff-Typus, HH o. HCl, adoptirten Typen: den Waſſer-Typus H^2O, den Ammoniak-Typus H^3N nicht hervorgehoben, daß dem von ihm 16mal ſo ſchwer als das Waſſerſtoffatom angenommenen Sauerſtoffatom an ſich die Befähigung zukomme, zwei, dem Stickſtoffatom, drei Waſſerſtoffatome oder eine äquivalente Menge von Anderem zu binden; Dem, was zu jener Zeit, ſo wie Obling und wie

Wurtz in der eben angegebenen Weiſe, die Meiſten unter den an der Ausbildung der Beziehung der verſchiedenen Verbindungen auf gewiſſe Typen Betheiligten bei der Aufſtellung typiſcher Formeln und bei der Beurtheilung der Zuläſſigkeit derſelben in's Auge faßten, wurde auch genügt, wenn man das Sauerſtoffatom 8mal ſo ſchwer als das Waſſerſtoffatom und es dann als 1 Atom Waſſerſtoff erſetzend annahm. Dies that, unter Beibehaltung der ſ. g. älteren Atomgewichte für den Sauerſtoff, den Kohlenſtoff u. a. auch Wurtz damals; in der 1855 gegebenen Darlegung, auf die ſoeben noch Bezug zu nehmen war, und in welcher er auch die Volumverhältniſſe der als Typen gewählten Verbindungen und der in ihnen enthaltenen Elemente für den gasförmigen Zuſtand beſprach, bezeichnete übrigens auch er, von Odling's Vorſchlag (vgl. S. 777) Gebrauch machend, das mit 2 Vol. Waſſerſtoff ſich zu Waſſerſtoff vereinigende Sauerſtoffvolum, bez.-w. die darin befindliche Menge Sauerſtoff mit O″ und das mit 3 Vol. Waſſerſtoff ſich zu Ammoniak vereinigende Stickſtoffvolum, bez.-w. die darin enthaltene Menge Stickſtoff mit N‴ unter Betonung, daß man das Ammoniak von dem dreifach condenſirten Waſſerſtoff H^3H^3 bei Annahme, daß 3 Aeq. Waſſerſtoff durch das dreibaſiſche Radical Stickſtoff N‴ erſetzt werden, ableiten könne.

Ein weiteres Vorſchreiten in der Erkenntniß, wie die Molecüle von Subſtanzen durch Ausgleichung der den darin enthaltenen Atomen zuſtehenden Verwandtſchaftseinheiten zuſammengehalten ſeien, — ein weiteres Vorſchreiten in der Richtung, welche nach dem eben noch einmal Dargelegten angebahnt war, beruhte weſentlich auf der Anerkennung richtigerer Beſtimmungen für die Atomgewichte gewiſſer Elemente und auf der Unterſuchung, in welchen Beziehungen die Valenz einer Atomgruppe: wie viele Verwandtſchaftseinheiten der letzteren zukommen, zu den ſie zuſammenſetzenden elementaren Atomen ſtehe. Für das Eine und für das Andere waren bis zu 1857 noch nicht die nachher als feſtzuhaltende beurtheilten Geſichtspunkte gewonnen oder ſo, wie man nachher als nothwendig befand, aufgefaßt.

Ich hatte S. 731 f. zuletzt zu besprechen, daß noch in den ersten Jahren nach der Mitte unseres Jahrhunderts die weitaus größere Mehrzahl der Chemiker die von Gerhardt vorgeschlagenen, von Laurent adoptirten Abänderungen in den für gewisse Elemente, namentlich den Kohlenstoff und den Sauerstoff anzunehmenden Atomgewichten nicht anerkannte, im Vergleiche zu den Atomgewichten der Metalle, wie diese Berzelius in Beziehung auf das des Sauerstoffs = 8 bestimmt hatte, das des Kohlenstoffs = 6 annahm, und 1 für Wasserstoff, 35,5 für Chlor, 14 für Stickstoff entweder als geradezu das Atomgewicht des betreffenden Elementes oder doch als die kleinste Menge desselben ansah, welche in der Regel in ein kleinstes Theilchen einer es enthaltenden Verbindung eingehe. Ich gebe hier keine Aufzählung, wie die meisten Chemiker bis 1856 und viele auch noch nachher zur Angabe der Moleculargewichte und der Zusammensetzung von Verbindungen die Formeln unter Benutzung dieser Atomgewichte für die Elemente schrieben, ganz wenige sich der von Gerhardt und Laurent als richtig betrachteten Atomgewichte bedienten, Einer oder der Andere auch wohl um 1855 die Mitte einhielt: C = 12 und O = 8 für H = 1 setzte. Im Allgemeinen beurtheilte man es als ziemlich gleichgültig, wie in dieser Beziehung die Formeln geschrieben seien, und einen Vortheil sah man darin, O = 8 für Cl = 35,5 und H = 1 anzunehmen, weil dann die chemischen Zeichen für die Elemente zugleich die Aequivalenzverhältnisse zwischen denselben angeben. Wohl hatten Einzelne: so 1854 Kekulé*) und Williamson**) hervorgehoben, daß es nicht einerlei sei, ob man die eine oder die andere Art der Formulirung in Anwendung bringe, sondern daß die, mit Zugrundelegung der Gerhardt'schen Atomgewichte geschriebenen Formeln — für Wasser z. B. H^2O — etwas Thatsächliches aussagen, was durch die unter Benutzung der älteren Atomgewichte geschriebenen Formeln — für Wasser H^2O^2 —

*) In einer Mittheilung über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. XC, S. 309.

**) In der S. 780 erwähnten Abhandlung.

nicht ausgedrückt iſt: daß die in einem kleinſten Theilchen Waſſer enthaltene Menge Sauerſtoff nicht theilweiſe durch Anderes erſetzt werden kann. Aber Kekulé ſelbſt bediente ſich dann (noch 1857) auch wieder der älteren Atomgewichte zur Angabe, wie die kleinſten Theilchen von Verbindungen zuſammengeſetzt ſeien. Selbſt Gerhardt war 1856*) der Anſicht, für die Vergleichung verſchiedener Verbindungen komme, ob man die richtig ermittelten Moleculargewichte derſelben durch Formeln von einer oder der anderen Schreibart ausdrücke, im Grunde auf Eins heraus, aber die ſeiner Notation entſprechenden Formeln haben den Vortheil größerer Einfachheit.

Einen entſchiedenen Antheil daran, wie ſo Viele damals das durch die neuere Typentheorie Gebotene — auch bei Berückſichtigung des Werthes, mit welchem ein gewiſſes Element an die Stelle von typiſchen Atomen zu treten vermöge — unter Beibehaltung der älteren Atomgewichte für Sauerſtoff u. a. annehmen zu können glaubten, hatte die Anſicht, für eine Gruppe gleichartiger Atome ſei dieſer Werth einfachſt die Summe der den einzelnen Atomen zukommenden Werthe; daß für den Zuſammenhalt der Gruppe Seitens der darin ſtehenden Atome ſelbſt ſolche Werthe zu Wirkſamkeit gebracht und ausgeglichen werden müſſen, wurde zunächſt nicht beachtet. Wo z. B. in den von Odling 1854 (vgl. S. 777 f.) gegebenen typiſchen Formeln mehrere gleichartige, einfache oder zuſammengeſetzte Atome figurirten, wurden ſie als mit der Summe der ſ. g. repräſentativen Werthe wirkend betrachtet, die hier den einzelnen Atomen beigelegt wurden (am eben angeführten Orte wurde beſprochen, daß und wie allerdings dieſer Werth als ein für dasſelbe Atom in verſchiedenen Verbindungen wechſelnder angenommen wurde). Als Wurtz 1855 (in der S. 766 citirten Abhandlung) den Typus Waſſer von dem verdoppelten Waſſerſtoff-Typus, H^2H^2, ableitete, dachte er ſich in dieſen zwei Sauerſtoffatome (O=8 für H=1) eingehend, zuſammen ſo viel Waſſerſtoff erſetzend

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 583.

als Dies Ein Sauerstoffatom nach Gerhardt's Annahme des Gewichtes desselben (O=16) thun würde; und als er hier ein Stickstoffatom als H^3 in dem verdreifachten Wasserstoff-Typus, H^3H^3, zur Bildung des Ammoniak-Typus ersetzend annahm, meinte er, es lasse sich diese Eigenschaft des Stickstoffatoms, als ein dreibasisches Radical (vgl. S. 807) zu wirken, durch die Voraussetzung erklären, daß es selbst aus drei (einbasischen) Atomen in unzertrennbarer Weise zusammengesetzt sei. Der einfache Typus Wasser erschien damals Wurtz und vielen Anderen als ganz genügend ausdrückbar durch die Formel $H^2|O^2$ (wo O=8); danach, was das Ganze zusammenhalte, wurde hier eben so wenig gefragt wie 1854 bei Odling (vgl. S. 777 f. und 805 f.), wie 1854 und selbst noch 1856 bei Gerhardt, als Dieser (vgl. S. 783 f.) das Glycerin und die Derivate desselben auf den verdoppelten Wasser-Typus $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right|\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$ (wo O=8) oder $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right|O^2$ (wo O=16) in der Art bezog, daß hier die vier typischen Wasserstoffatome durch einwerthige Atomgruppen ersetzbar seien.

Die Auffassung, daß mehrere gleichartige kleinste Theilchen mit der Summe der Wirkungswerthe wirken, welche den einzelnen Theilchen zustehen, war übrigens auch mit dem für zusammengesetzte Körper Angenommenen ganz in Uebereinstimmung. Ein kleinstes Theilchen von der Zusammensetzung C^2NO (C=6, N=14, O=8 für H=1) war als der einbasischen Cyansäure für den s. g. wasserfreien Zustand derselben zukommend betrachtet, zwei eben solche kleinste Theilchen als Eines der zweibasischen Knallsäure, drei eben solche kleinste Theilchen als Eines der dreibasischen Cyanursäure bildend; mit jedem Atom Cyansäure, so sagte Liebig 1838 in der S. 594 ff. besprochenen Abhandlung, welches als eingehend in das Radical der Knallsäure und der Cyanursäure betrachtet werden kann, wächst die Sättigungscapacität in gleichem Grade. — Andererseits war, wie bei der Berichterstattung über die bezüglich der s. g. gepaarten Verbindungen (vgl. S. 613) aufgestellten Ansichten dargelegt wurde, die Vorstellung auch eine von bedeutenderen Che-

mikern vertretene, daß ein Körper mit deutlich ausgeſprochener Wirkungsweiſe, eine Säure z. B., ſeinen Wirkungswerth noch nach der Vereinigung mit Anderem behalten könne und nicht ſo, wie in vielen anderen Fällen und namentlich bei der Salzbildung neutraliſirt werde. Aber Fälle lagen auch vor — gerade bezüglich der von Gerhardt als gepaarte bezeichneten Verbindungen (vgl. S. 620 u. 712) —, wo die in eine Verbindung eingegangene Menge eines ſolchen Körpers — der Salpeterſäure oder der Schwefelſäure z. B. — nicht mehr ihren urſprünglichen Wirkungswerth äußert, ſelbſt dann nicht, wenn der Gedanke an eine mehr oder weniger vollſtändige Neutraliſation durch das damit Vereinigte nach der Natur des letzteren — daß es eine ſich gar nicht wie eine Baſe verhaltende organiſche Subſtanz oder gar ſelbſt eine Säure iſt — ausgeſchloſſen bleibt. Da nahm man wohl an, daß aus jenem Körper ein Reſt ſubſtituirend, und dann nicht mehr mit der Wirkungsweiſe des erſteren begabt, in die organiſche Subſtanz eingetreten ſei und nur das nicht ſo zum Reſte Gewordene noch wirke, neben der damit vereinigten Subſtanz, falls dieſer auch ſolche Wirkungsweiſe zukomme, oder man half ſich mit einer anderen Annahme; es würde zu weit führen, an einem ſpeciellen Fall, für die aus 2 Aeq. Schwefelſäure und 1 Aeq. Benzoëſäure unter Elimination von Waſſer entſtehende zweibaſiſche Sulfobenzoëſäure $C^{14}H^4S^2O^8$ (als ſ. g. waſſerfreie Säure mit der älteren Bedeutung der Zeichen geſchrieben) z. B. zu erörtern, wie man ſie vor der Zeit, wo die typiſche Beziehung derſelben aufkam (vgl. S. 798), als conſtituirt betrachten konnte und betrachtete: ob von den zwei Aeq. Schwefelſäure Eins einen ſubſtituirenden Reſt abgebe und das andere zuſammen mit der ſubſtituirten Benzoëſäure die neue zweibaſiſche Säure bilde, oder ob man in dieſer 2 Aeq. Schwefelſäure mit einem indifferent gewordenen organiſchen Paarling vereinigt habe, oder ob man ſie als aus zwei einbaſiſchen Gruppen: S^2O^6 und $C^{14}H^4O^2$ zuſammengefügt oder wie ſonſt man ſie anzuſehen habe. Auf die hier zuletzt erwähnte Vorſtellung nahm Dumas Bezug in einer 1842 gemeinſam mit Piria ver-

öffentlichten Abhandlung *), welche namentlich die Conſtitution einiger mehrbaſiſchen organiſchen Säuren und der Verbindungen derſelben zum Gegenſtand hatte; hier wurde die zweibaſiſche Weinſäure $C^8H^2O^8$, wie dieſelbe als ſ. g. waſſerfreie in dem getrockneten Brechweinſtein anzunehmen wäre (vgl. S. 593), aufgefaßt als beſtehend aus zwei einbaſiſchen Gruppen: Oxalſäure (einbaſiſch formulirt) C^2O^3 und ſ. g. Oxaleſſigſäure $C^4H^2(C^2O^2)O^3$: waſſerfreie Eſſigſäure, in welcher 1 At. Waſſerſtoff durch das Oxalſäureradical erſetzt wäre, und die dreibaſiſche Citronſäure $C^{12}H^5O^{11}$ als beſtehend aus drei einbaſiſchen Gruppen: Oxalſäure C^2O^3, Eſſigſäure $C^4H^3O^3$ und Oxaleſſigſäure $C^4H^2(C^2O^2)O^3$. Wir haben hier nicht darauf einzugehen, wie ſolche Deutungen der Conſtitution der genannten Säuren für das Verhalten der letzteren Erklärungen abgeben ſollten; wir haben nur zu conſtatiren, wie es damals, bei ſolchem Vorbringen der Lehre von den ſ. g. conjugirten Säuren, als etwas faſt Selbſtverſtändliches betrachtet wurde, daß in einer Verbindung von mehreren einfacher zuſammengeſetzten, chemiſch ähnlich wirkenden Subſtanzen dieſe noch mit dem Wirkungswerthe, den ſie für ſich haben, enthalten ſeien.

Aber immerhin behielten nicht alle die einfacher zuſammengeſetzten Subſtanzen: die als einbaſiſch genommenen Säuren z. B., von welchen man ausgehen mußte um ſich die Bildung einer derartigen complicirter zuſammengeſetzten Subſtanz: einer gepaarten oder einer mehrbaſiſchen Säure zu denken, in der letzteren den jeder für ſich zuſtehenden Wirkungswerth: das Sättigungsvermögen gegenüber Baſen. Dieſen Wirkungswerth verlor unter den kleinſten Theilchen der erſteren Subſtanzen jedes, das ein ſubſtituirendes Radical oder einen erſetzenden Reſt in ein anderes kleinſtes Theilchen eingehen ließ oder zu einem indifferenten Paarling wurde oder wie ſonſt Das, was als thatſächlich ſtatthabend erkannt war, Deutung fand. Für dieſes

*) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. V, p. 353; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLIV, S. 66.

thatſächlich Statthabende, auch ohne Zuziehung eines theoretiſirenden Ausdrucks, ſuchte man etwas Geſetzmäßiges zu erkennen: um wie viel die Baſicität oder die Sättigungscapacität einer ſ. g. gepaarten Verbindung kleiner ſei als die Summe der Baſicitäten der Körper, welche jene Verbindung entſtehen laſſen. Was in ſolcher Richtung aus Gerhardt's Anſchauungen ſeit 1839 hervorging und 1845 beſtimmter angegeben wurde, was Strecker 1848 zu begründen ſuchte, was ſich ſonſt noch auf die Formulirung des ſ. g. Baſicitätsgeſetzes bezog: gerne würde ich alle dieſe Reſultate der Uebung in der Betrachtung hier darlegen, in welchen Verhältniſſen die Wirkungswerthe einfacherer Subſtanzen und die der aus ihnen ſich bildenden Verbindungen ſtehen. In der Anführung von Einzelheiten muß ich mich jedoch jetzt möglichſt beſchränken, wenn ſie nicht für die Erläuterung der Ausbildung einer noch beſonders wichtigen Lehre erforderlich iſt, und das Eingehen auf Einzelheiten wäre nothwendig, während ein directer Zuſammenhang jener Reſultate mit der Gewinnung der jetzt ins Auge zu faſſenden Erkenntniß nicht ſtatt hatte: wie innerhalb eines Molecules auch einer complicirteren Verbindung der Zuſammenhalt der darin befindlichen Atome zu denken ſei, wie man darin zuerſt angenommene zuſammengeſetztere Atomgruppen in einfachere aufzulöſen und ſchließlich bis auf die elementaren Atome unter Beilegung der berichtigten relativen Gewichte an ſie zurückzugehen habe.

Als Typen hatte man für die verſchiedenen Verbindungen bis zu 1857 gewiſſe Weiſen der Zuſammenſetzung, wie dieſe ſei oder wie ſie ſich denken laſſe, angenommen, welche hervorgehen aus Einem oder mehreren kleinſten Theilchen einfacherer Verbindungen bei Vertretung von darin Enthaltenem durch Anderes: Unzerlegbares oder ſelbſt ſchon Zuſammengeſetztes. Typen ſolcher Art, repräſentirt durch die Molecüle einfachſt zuſammengeſetzter Körper und nach dieſen benannt, waren die von Gerhardt zu allgemeinerer Beachtung gebrachten; Typen ſolcher Art waren auch Frankland's ſ. g. Molecular-Typen (vgl.

S. 775). Vermannigfaltigt worden war die Beziehung von Verbindungen auf die ersteren Typen durch die Benutzung der vervielfachten Typen und war sie es 1857 durch die Einführung der gemischten Typen und durch die Aufstellung des Kohlenwasserstoff-Typus. Die Zahl der einfacheren Verbindungen, welche so wie die bis dahin als typische in Anwendung genommenen zur Ableitung complicirterer Verbindungen, unter Voraussetzung einer Vertretung in den ersteren enthaltener Atome oder Theile durch Anderes, dienen konnten, war nicht erschöpft. Einen neuen Gesichtspunkt, von welchem aus sich bis dahin nicht wahrgenommene Beziehungen zwischen verschiedenen Verbindungen ergaben und anders noch als bisher erkennen ließ, wo zwischen den bereits bekannten noch Lücken seien und wie diese sich ausfüllen mögen, eröffnete sich Kolbe, als Dieser — zu derselben Zeit, in welcher Kekulé auf die Zurückführbarkeit gewisser kohlenstoffhaltiger Substanzen auf den Kohlenwasserstoff-Typus kam — die Ableitung solcher Substanzen von der Kohlensäure versuchte.

Dieser Versuch lehnte an Frankland's Darlegung an, daß den Atomen gewisser Elemente die Tendenz zukomme, sich mit bestimmten Anzahlen von Atomen oder Aequivalenten anderer, einfacher oder zusammengesetzter Körper ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter der letzteren zu vereinigen. Es wurde S. 774 besprochen, daß Frankland damit von der, vorher auch von ihm getheilten Annahme s. g. gepaarter Radicale abging, wie dieselbe namentlich durch Kolbe Vertretung und Ausbildung gefunden hatte. Gegen die von Frankland 1852 gebrachte Vorstellungsweise sprach sich auch Kolbe 1854 in dem Beginne der Veröffentlichung seines Lehrbuches der organischen Chemie aus, wenn gleich er da nicht bezweifelte, daß in dem von Frankland Hervorgehobenen eine Gesetzmäßigkeit obwalte; aber einige Jahre später konnte er sich mit jener, wie er selbst sagte zuerst nicht ganz richtig aufgefaßten Vorstellungsweise in gewissem Sinne einverstanden erklären. In einer, frühe im Jahr 1857 veröffentlichten Abhandlung über die rationelle

Zuſammenſetzung der fetten und aromatiſchen Säuren, Aldehyde, Acetone u. ſ. w., und ihre Beziehungen zur Kohlenſäure*) legte Kolbe als ſeine und Frankland's Anſicht dar, daß in den Oxyden (und entſprechend in anderen einfacheren Verbindungen) der Metalle einzelne, mitunter auch alle Sauerſtoffatome durch eben ſo viele Atome eines poſitiven Elementes (Waſſerſtoff) oder Radicals (Methyl z. B.), vielleicht auch durch ſauerſtoffhaltige Säureradicale erſetzt werden können, und daß in Folge ſolcher Subſtitution neue conjugirte Verbindungen entſtehen, welche Oxyde ſelbſtſtändiger conjugirter Radicale (metallhaltiger wie des Kakodyls z. B.) oder, wenn aller Sauerſtoff ſubſtituirt ſei, bald die Radicale ſelbſt, bald Hydrüre, Methylüre u. ſ. w. von ſolchen ſeien. Stets nehmen die poſitiven Eigenſchaften eines Elementes, welches ſich mit einem poſitiven Element oder Radical in dieſer Art verbinde, erheblich zu, und ebenſo nehme die Sättigungscapacität der mehrere Sauerſtoffatome enthaltenden Oxyde, wenn ſie Baſen ſeien den Säuren und wenn ſie Säuren ſeien den Baſen gegenüber, ab; die dreibaſiſche Arſenſäure $3HO, AsO^5$ (als Hydrat mit den ſ. g. älteren Atomgewichtszeichen geſchrieben) werde durch Austauſch von zwei Sauerſtoffatomen gegen zwei Atome Methyl zu der einbaſiſchen Kakodylſäure $HO, (C^2H^3)^2AsO^3$, und in ähnlicher Weiſe werde die dreibaſiſche Phosphorſäure $3HO, PO^5$ bei dem Eintreten von 1 bez.-w. 2 At. Waſſerſtoff an die Stelle von eben ſo vielen Sauerſtoffatomen zu der zweibaſiſchen phosphorigen Säure $2HO, HPO^4$ bez.-w. der einbaſiſchen unterphosphorigen Säure HO, H^2PO^3. Solche Betrachtungen leiteten, wie Kolbe da weiter entwickelte, auf den Gedanken, daß in ähnlicher Weiſe auch in der Kohlenſäure einzelne Sauerſtoffatome durch Waſſerſtoff und Alkoholradicale möchten ſubſtituirt werden können**). Von der Kohlen-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CI, S. 257.

**) Kolbe hatte dieſem Gedanken ſchon vorher, in dem im Anfange des Jahres 1856 veröffentlichten Artikel „Radicale" des Handwörterbuchs der Chemie (Bd. VI, S. 807) Ausdruck gegeben, wo er die Eſſigſäure als Methylkohlenſäure $HO, (C^2H^3)C^2, O^3$ hinſtellte, ſie als in einer ganz

säure, als zweibasische Säure für den hypothetischen Hydratzustand $2HO, C^2O^4$ formulirt, wurden nun als durch den Eintritt von 1 At. eines Kohlenwasserstoffs (Methyl, Phenyl o. a.) an die Stelle von 1 At. Sauerstoff in der wasserfreien Säure entstehend die einbasischen s. g. fetten und aromatischen Säuren (Essigsäure, Benzoësäure u. a.), als durch den Eintritt von 1 At. eines Kohlenwasserstoffs und 1 At. Wasserstoff bez.=w. von 2 At. Kohlenwasserstoff an die Stelle von 2 At. Sauerstoff in der wasserfreien Säure entstehend die entsprechenden Aldehyde bez.=w. Acetone abgeleitet. Ein Grundgedanke der früheren Anschauung Kolbe's bezüglich der Constitution dahin gehöriger Verbindungen (vgl. S. 711) war jetzt noch gewahrt: daß in jenen Säuren ein Kohlenwasserstoff, daß in der Essigsäure z. B. Methyl als ein näherer Bestandtheil stehe, aber in anderer Weise als früher wurde jetzt angenommen, wie dieser nähere Bestandtheil in der Säure enthalten sei. — Wie Kolbe später*) diese Ansichten — sie so erweiternd, daß er die organischen Körper durchweg als Abkömmlinge unorganischer Verbindungen und als aus diesen, zum Theil direct, durch einfache Substitutionsprocesse entstanden betrachtete, und an die von Liebig bereits 1846 gegebenen Vorstellungen über die mögliche Bildung verschiedener organischer Substanzen aus Kohlensäure durch Vertretung in ihr (der durch CO^2 oder ein Multiplum davon ausgedrückten Menge) enthaltenen Sauerstoffs durch Wasserstoff erinnernd — noch mehr ausbildete, nun**) auch die (in der so eben bespro-

ähnlichen Beziehung zu der Kohlensäure stehend betrachtend wie das Methylzinnoxyd $(C^2H^3)SnO$ zum Zinnoxyd SnO^2, und auch auf die Ableitbarkeit des Acetons von der Kohlensäure durch die Vorstellung, in ersterem seien 2 At. Sauerstoff der letzteren durch Methyl ersetzt, hinwies. Aehnliche Ansichten wurden dann (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. C, S. 105) auch als von Piria bereits erfaßt bekannt.

*) In der 1860 (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CXIII, S. 293) veröffentlichten Abhandlung über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen.

**) wie schon 1857 in der damals erschienenen 6. und 7. Lieferung (S. 567 ff.) des I. Bandes seines Lehrbuchs der organischen Chemie.

chenen Abhandlung ſchon angekündigte) Ableitung der einatomigen Alkohole von der Kohlenſäure unter Hervorhebung der Möglichkeit ſpäter nachgewieſener Metamerien und die der zugehörigen Kohlenwaſſerſtoffe (des Sumpfgaſes und ſeiner Homologen z. B.) von derſelben Stammverbindung zeigte, mehrbaſiſche Säuren unter Annahme mehrwerthiger Radicale in ihnen aus Vervielfachungen der Kohlenſäure, gewiſſe organiſche Subſtanzen in ähnlicher Weiſe, wie hier eine Anzahl beſtimmter bezeichneter von der Kohlenſäure, von dem Kohlenoxyd ableitete, und wie er nach den verſchiedenſten Richtungen auf entſprechende Grundlagen hin der Beziehung organiſcher Subſtanzen auf unorganiſche oder dieſen letzteren zugezählte Ausdehnung gab und was aus dieſen Vergleichungen und Betrachtungen hervorging, — hierauf irgend näher einzugehen würde die Grenze der Zeit überſchreiten laſſen, über welche zu berichten ich mich hier beſchränken muß.

Wie in den Typen, welche von Gerhardt zuerſt als ausreichend betrachtet worden waren und die dann Vervielfachung im eigentlichſten Sinne des Wortes gefunden hatten (vgl. S. 761 ff.), dem Waſſerſtoff, dem Chlor, dem Sauerſtoff oder dem Stickſtoff, wie in Frankland's Molecular-Typen (vgl. S. 775) gewiſſen Elementen und namentlich Metallen damit nach beſtimmtem atomiſtiſchem Verhältniß Vereinigtes gegenübergeſtellt worden war: ſo war in der Zeit, deren Betrachtung wir uns jetzt wieder zuzuwenden haben — in dem Anfange des Jahres 1857 — auch dem Kohlenſtoff damit nach beſtimmtem atomiſtiſchem Verhältniß Vereinigtes gegenübergeſtellt. Es war Dieſes geſchehen in Kekulé's Zuſammenfaſſung des Sumpfgaſes C^2H^4 (C = 6 für H = 1) mit mehreren anderen, von der erſteren durch Eintreten von Anderem an die Stelle von Waſſerſtoff nach dem Verhältniſſe der Aequivalentgewichte ableitbaren Verbindungen zu Einem Typus (vgl. S. 802); es war geſchehen in Kolbe's Ableitung verſchiedenartigſter Verbindungen von der Kohlenſäure C^2O^4 (C = 6 und O = 8 für H = 1) unter Annahme, daß in dieſer mehr oder weniger des darin enthaltenen Sauerſtoffs durch Anderes im Verhältniß der

Aequivalentgewichte erſetzt ſein könne (vgl. S. 815 f.). Mit $C^2=12$ Gew.-Th. Kohlenſtoff waren nach jeder dieſer beiden Betrachtungsweiſen 4 Aequivalente von Anderem verbunden zu einer für ſich beſtehenden oder — in Kolbe's Auffaſſung — zu einer je nach der Zahl und Art der an die Stelle von Sauerſtoff in die Kohlenſäure eingetretenen Atome oder Atomgruppen noch der Vereinigung mit Anderem (Waſſer oder Baſe) fähigen einfacheren Verbindung. Daß hier mit $C^2=12$ Gew.-Th. Kohlenſtoff 4 Aequivalente von Anderem zuſammengefügt ſeien oder doch als damit zuſammengefügt gedacht werden können, wurde wie etwas Thatſächliches hingeſtellt, nicht als etwas der Natur des Kohlenſtoffs nach Nothwendiges. Jene relative Menge Kohlenſtoff, auf welche die Anzahl zugetretener Aequivalente von Anderem bezogen wurde, war von den beiden genannten Chemikern damals als zwei Kohlenſtoffatomen entſprechend genommen.

Nach welchem atomiſtiſchem oder Aequivalent-Verhältniß Verbindungen einzugehen das einzelne Kohlenſtoffatom Tendenz habe, war da noch nicht berührt. Für einige andere elementare Atome waren in Beziehung hierauf Anſichten ausgeſprochen. Daß dem Waſſerſtoffatom immer derſelbe, zur Meſſung der, anderen Atomen zukommenden Erſetzungswerthe dienende Verbindungswerth, daß dem Chloratom ein eben ſo großer, dem Sauerſtoffatom ein doppelt ſo großer beigelegt wurde (als ein zweibaſiſches bezeichnete dieſes Kekulé 1854 in der S. 808 erwähnten Abhandlung), wurde bereits öfters, zuletzt S. 804 erinnert. Aber einmal mehr hatte ich da hervorzuheben, daß die Idee, dem nämlichen elementaren Atom könne in verſchiedenen Verbindungen ein wechſelnder Verbindungs- oder Erſetzungswerth zukommen, damals das Uebergewicht hatte über die Vorſtellung, ein und demſelben elementaren Atom eigne ein conſtanter derartiger Werth. Dem entſprach auch, wie zu dem bereits Angeführten noch verſchiedene Annahmen bezüglich des Werthes eines gewiſſen elementaren Atomes bei demſelben Chemiker, bei verſchiedenen Chemikern kamen. Für das Phosphoratom z. B. hatte

Frankland 1852 (in der S. 774 citirten Abhandlung) hervorgehoben, daß es mit 3 und mit 5 Aeq. von Anderem Verbindungen eingehe; von Odling (in den Betrachtungen, auf welche namentlich S. 765 f. u. 777 f. Bezug zu nehmen war) wurde es 1854 nur als 3 Atome Waſſerſtoff in einem Typus erſetzend (oder zu den Subſtanzen gehörend, die, wie ſich Odling da auch ausdrückte, dreibaſiſche Tendenz haben) angeführt; von Gerhardt 1856, welcher die Atome und Atomgruppen je nach ihrem Erſetzungswerth als ein-, zwei- u. ſ. w. atomige Radicale bezeichnete *), wurde es in gewiſſen Verbindungen als ein einatomiges, in anderen als ein dreiatomiges Radical hingeſtellt und war es auch, um der Analogie gewiſſer Phosphor- mit Arſen- und Stickſtoffverbindungen willen, in noch anderen als ein fünfatomiges Radical anzuſprechen **). Den Stickſtoff, deſſen Atom als 3 Atome oder Aeq. Waſſerſtoff oder Vertreter desſelben mit ſich vereinigend bei der Erkenntniß des Ammoniak-Typus in's Auge gefaßt worden war, hatte Frankland 1852 unter den Elementen genannt, deren Affinitäten am Beſten Genüge geleiſtet werde, wenn 1 Atom derſelben ſich mit 3 oder 5 Aeq. von Anderem verbinde; daß das Stickſtoffatom ein dreibaſiſches Radical ſei, hatte dann wieder, 1855 (vgl. S. 807) Wurtz betont; 1856 betrachtete Gerhardt***) dieſes Atom bald als drei-, bald als fünfatomig in Verbindungen enthalten. Es iſt unnöthig, noch weitere Beiſpiele beizubringen, oder die bereits früher und hier gegebenen durch Hinweis auf die Anſichten noch anderer Chemiker zu vervollſtändigen, um zu verdeutlichen, wie ſich der Glaube an den Wechſel der Valenz des nämlichen elementaren Atomes noch erhielt, wenn auch für einzelne Elemente bei Allen, für eines oder das andere unter den übrigen bei dieſem oder jenem Chemiker nur von Einer Valenz des betreffenden Atomes die Rede war.

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 582 u. 600.

**) Daſelbſt, p. 606 und 607 s., 620 ss., 789.

***) Daſelbſt, p. 595 u. 602.

Damit ſtand auch in Uebereinſtimmung — und um Deſſen willen bin ich auf dieſen Gegenſtand hier noch einmal zurückgekommen —, daß auch für die nämliche Atomgruppe ein Wechſel ihrer Valenz als etwas Mögliches, in einzelnen Fällen als etwas beſtimmt Statthabendes anerkannt wurde. Einige ſolcher Atomgruppen — die in dem Weingeiſt und ſeinen Homologen, die in den einbaſiſchen und in mehreren zweibaſiſchen Säuren anzunehmenden Radicale, die Ammonium- und die Nitrogruppe u. a. — wurden zwar immer als mit derſelben Valenz wirkend, dieſelbe Anzahl von Waſſerſtoffatomen in den Typen erſetzend angenommen. Aber Das war nicht durchweg der Fall, und auch nicht auf ſolche Vorausſetzungen eines Wechſels der Valenz der nämlichen Atomgruppe beſchränkt, wie die, auf welche ich zuletzt S. 804 hinzuweiſen hatte; weiteren und noch zwingenderen Grund gaben andere Verbindungen als diejenigen, um deren Ableitung von Typen es ſich da handelte, ab. Ein Radical Allyl C^6H^5 wurde in den nach ihm benannten Verbindungen nach der beſſeren Erkenntniß derſelben (vgl. S. 691) angenommen, welches wie jene Alkoholradicale als einwerthig zu betrachten war; und dieſelbe Atomgruppe war es, die Wurtz bei der Deutung der Conſtitution des Glycerins und der Derivate dieſer Subſtanz (vgl. S. 784) als eine dreiwerthige hinſtellte.

Man ſollte kaum glauben, daß man bei dem Vorherrſchen ſolcher Anſichten bezüglich der Valenz von elementaren Atomen und von Atomgruppen doch verſuchte, zu erklären, wie die Valenz der letzteren durch die der in ihnen enthaltenen elementaren Atome bedingt ſei. Es wurde jedoch Dies verhältnißmäßig frühe verſucht, wenn auch zunächſt in Beſchränkung auf einzelne Fälle und geraume Zeit hindurch noch nicht mit dem Erfolg, welchen jetzt erzielt zu haben man mit Recht hoch anſchlägt. Das ging nicht raſch; wir dürfen nicht vergeſſen, daß jetzt in dieſer Beziehung uns Geläufiges noch 1859 Unverſtändliches war, wie denn z. B. Kekulé damals bei dem Beginn der Veröffentlichung ſeines Lehrbuchs der organiſchen Chemie (Bd. I, S. 171) gerade das eben Angeführte: daß dieſelbe Atomgruppe in dem

Allylalkohol einbaſiſch und in dem Glycerin dreibaſiſch enthalten ſei, als Etwas hervorhob, von Dem eine beſtimmte Rechenſchaft zu geben man nicht im Stande ſei.

Schon in Frankland's Beziehung verſchiedener Verbindungen und namentlich der von metallhaltigen Radicalen auf ſ. g. Molecular-Typen (1852; vgl. S. 774 f.) war Etwas darüber enthalten, mit wie vielen Aequivalenten von Andersartigem ſich höchſtens ein Atom eines ſolchen Radicals vereinigen könne: mit ſo vielen Aeq. Sauerſtoff z. B., daß eine der höchſten Oxydationsſtufe des betreffenden Metalles als Molecular-Typus entſprechende Verbindung entſtehe. — In der dann vorzugsweiſe zur Geltung gekommenen, gewöhnlich nach Gerhardt benannten Typenlehre trat zunächſt die Betrachtung, wie der Erſetzungswerth einer Atomgruppe durch die in ihr enthaltenen elementaren Atome bedingt ſei, zurück; der Erſetzungswerth von Atomgruppen wurde einfach ſo angenommen, wie es für die Beziehung der ſie enthaltenden Subſtanzen auf Typen als nöthig erſchien. Wo, wie z. B. von H. L. Buff 1856 (in der S. 785 unten erwähnten Abhandlung), auch für complicirter zuſammengeſetzte Subſtanzen die Zurückführung der in ihnen enthaltenen Atomgruppen auf einfachſt zuſammengeſetzte und auf elementare Atome, die Ableitung vieler Verbindungen aus einfachſten Kohlenwaſſerſtoffen: CH (C = 12 für H = 1), CH^2, CH^3, CH^4 durch die Vorſtellung angeſtrebt wurde, darin könne Vertretung von Waſſerſtoff durch CH^3, in dem ſo Entſtehenden wieder ſolche Vertretung, dann auch Erſetzung von je 2 At. Waſſerſtoff durch 1 At. Sauerſtoff (O = 16) u. ſ. w. ſtattfinden, — da geſchah Dies, wenn auch die ſo conſtruirten Formeln den Gedanken, daß alles in dem Molecul einer derartigen Subſtanz Enthaltene durch Verkettung zuſammengehalten ſei, nicht verkennen laſſen, doch ohne Weiterförderung des über den Erſetzungs- oder Verbindungswerth von elementaren Atomen bereits Ausgeſprochenen und namentlich ohne Erfaſſung, daß auch dem Kohlenſtoffatom ein derartiger Werth in charakteriſtiſcher Weiſe zukomme (C = 12 wurde als mit 1, 2, 3 o. 4 At. Waſſerſtoff ſich verbindend gedacht). Daß Viele eine

Gruppe gleichartiger elementarer Atome als mit der Summe der Wirkungswerthe der letzteren ausgestattet betrachteten, wurde vorhin (S. 809 f.) erörtert, und dafür, wie man eine Atomgruppe als möglicherweise mit der Summe der Wirkungswerthe in ihr enthaltener, selbst schon zusammengesetzter Theile wirkend ansah, mag Wurtz' Aeußerung, auf was vielleicht die Trivalenz der in dem Glycerin stehenden Gruppe C^6H^5 ($C = 6$ für $H = 1$) beruhe (1855; vgl. S. 784), als Beispiel angeführt werden. — Einen Ansatz dazu, den Werth einer Atomgruppe als durch das Vorhandensein oder das Fehlen gewisser elementarer Atome in ihr beeinflußt zu beurtheilen, machte damals, 1855, gerade bei der Hinstellung dieser Atomgruppe C^6H^5 als einer dreiwerthigen, Wurtz: da das Radical Propyl C^6H^7 in dem Propylalkohol 1 Aeq. Wasserstoff des Wasser-Typus ersetze, so begreife sich, daß die Atomgruppe $C^6H^7 - H^2 = C^6H^5$ 3 Aeq. Wasserstoff ersetzen könne. In Verfolgung eines damit übereinstimmenden Gedankenganges kam Gerhardt 1856 *) bei der Erörterung, daß man in dem nämlichen Körper bei Formulirung desselben nach verschiedenen Typen verschiedene Radicale annehmen könne (vgl. S. 796) unter Beilegung verschiedener (auf Wasserstoff in den Typen bezogener) Ersetzungswerthe an die letzteren, zu der Regel: jedes einem Radical zugefügte Aequivalent Wasserstoff lasse den Werth des neuen um eben so viel kleiner sein, und jedes von einem Radical weggenommene den Werth des übrigbleibenden um ebenso viel größer. Jetzt wurde auch von Gerhardt sonst noch in Betracht gezogen, daß der Ersetzungswerth gewisser Gruppen verschiedenartiger Atome gleich sei der Differenz zwischen den Ersetzungswerthen eines Atomes Einer Art einerseits und der damit zusammenstehenden Atome andererseits: $N = 14$ als mit 5 und $O = 16$ als mit 2 At. $H = 1$ äquivalent angenommen ergebe sich NO als mit $5 - 2 = 3$ H, NO^2 als mit $5 - 4 = 1$ H äquivalent. Für s. g. conjugirte, d. i. als aus selbst schon als Radicale (Wasserstoff in Typen ersetzend)

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 601 ss.

functionirenden Atomen oder Atomgruppen gebildet anzuſehende Radicale gelte, wenn ſie als durch Zuſammentreten ſolcher einfacherer Radicale entſtanden gedacht werden, die aus der erſteren Regel unmittelbar folgende, daß der Erſetzungswerth eines ſolchen conjugirten Radicals gleich ſei der Differenz der Erſetzungswerthe dieſer ſeiner Theile: der des Kakodyls $As(CH^3)^2$, wo $As = 75$ mit 3 H und $CH^3 = 15$ mit 1 H äquivalent ſei, $= 3—2 = 1$, der des Arſenäthyliums $As(C^2H^5)^4$, wo $As = 75$ mit 5 und $C^2H^5 = 29$ mit 1 H äquivalent ſei, $= 5—4 = 1$, der des ſ. g. Acetyls C^2H^3O, wenn man in dieſem $CO = 28$ mit 2 und $CH^3 = 15$ mit 1 H äquivalent annehme, $= 2—1 = 1$, u. ſ. w.; wenn man ſich aber ein ſ. g. conjugirtes Radical als durch Subſtitution eines einfacheren an die Stelle eines Theiles eines anderen entſtanden denke, ſo ſei der Erſetzungswerth des conjugirten gleich der Differenz zwiſchen der Summe der Aequivalente Waſſerſtoff, welchen die beiden einfacheren Radicale entſprechen, und der Anzahl Aequivalente Waſſerſtoff, welcher das Subſtituirte entſpreche: ſo entſtehe aus dem, mit 1 H äquivalenten Ammonium NH^4 durch Subſtitution von 4 C^2H^5 an die Stelle von 4 H Teträthylammonium $N(C^2H^5)^4$, deſſen Erſetzungswerth $= 5—4 = 1$ ſei, oder aus dem mit 1 H äquivalenten Benzoyl C^7H^5O durch Subſtitution der mit 2 H äquivalenten Atomgruppe SO^2 an die Stelle von 1 H das Sulfobenzoyl $C^7H^4(SO^2)O$, deſſen Erſetzungswerth $= 3—1 = 2$ ſei, u. ſ. w.

So weit war man 1856 mit Verſuchen, zwiſchen den Erſetzungsbez.-w. Verbindungswerthen von Atomgruppen und den Werthen der ſie zuſammenſetzenden Theile Beziehungen zu finden, gekommen. Welchen Einfluß das Zu- oder Wegtreten von Waſſerſtoff, von Sauerſtoff in eine Gruppe oder aus einer ſolchen, zu einem elementaren Atom oder von ihm weg ausübt, war ſogar für einzelne Fälle oder in etwas allgemeinerer Weiſe in Betracht gezogen, aber unter dieſen elementaren Atomen war das des Kohlenſtoffes noch nicht geweſen. Ich hatte S. 801 zu erinnern, daß dieſer ſtets als einen Theil einer Atomgruppe in organiſchen Verbindungen abgebend angeſehen worden war, und ſolche Atom-

gruppen hatte man mit Rückſicht auf ihren Erſetzungs- oder Verbindungswerth noch nicht bis zu den ſie zuſammenſetzenden elementaren Atomen aufgelöſt.

Dies geſchah durch Kekulé bei der weiteren Verfolgung der Anſichten, die er in der, bezüglich der Aufſtellung der ſ. g. gemiſchten Typen bereits S. 798 erwähnten Abhandlung darlegte. Hier (1857) ſprach er ſich über die Idee der Typen dahin aus, daß ſie als einfachſte die Zahl der mit Einem elementaren Atom (oder dem Atom eines Radicals, wenn man bei zuſammengeſetzteren Körpern die Betrachtung nicht bis auf die Elemente ſelbſt zurückführen wolle) verbundenen Atome angeben, welche Zahl von der Baſicität oder Verwandtſchaftsgröße der Beſtandtheile abhängig ſei. Die Elemente ſeien einbaſiſch oder einatomig wie z. B. H, Cl, Br, K, zweibaſiſch oder zweiatomig wie z. B. O(= 16), S(= 32 für H = 1), dreibaſiſch oder dreiatomig wie z. B. N, P, As; daß das Kohlenſtoffatom (C = 12) vierbaſiſch oder vieratomig, d. h. 4 At. H äquivalent ſei, laſſe ſich — darauf, und daß die einfachſten Verbindungen des Kohlenſtoffs mit einem einatomigen Element gemäß der Formel CX^4 zuſammengeſetzt ſeien, wurde hier zunächſt nur anmerkungsweiſe aufmerkſam gemacht — leicht zeigen und er werde ſpäter ausführlicher darauf eingehen. Auf die drei erſten Claſſen von Atomen zunächſt noch die Betrachtung beſchränkend, erörterte Kekulé, daß ſich daraus, wievielatomig ſie ſeien, die drei Haupttypen HH, OH^2 und NH^3 und entſprechend zuſammengeſetzte Nebentypen ergeben, dann durch Vereinigung mehrerer, gleichartiger oder verſchiedener Molecüle die multiplen und die gemiſchten Typen, aber eine Vereinigung von mehreren Molecülen der Typen könne nur dann ſtattfinden, wenn durch das Eintreten eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Atomen Waſſerſtoff eine Urſache des Zuſammenhaltes gegeben ſei. Daran, was er als Radical auffaſſe (vgl. S. 799), anknüpfend, entwickelte Kekulé weiter, daß die Natur und beſonders die Baſicität der bei beſtimmten Reactionen unzerſetzt bleibenden Reſte (Radicale) von Verbindungen weſentlich bedingt ſei durch die

Anzahl der in der angewandten Verbindung neben dem Radical enthaltenen, in chemiſchen Eigenſchaften ſtark differirenden Atome: daß eine Subſtanz z. B. bei dem Gehalt an Einem ſolchen einatomigen Atom als Verbindung eines einatomigen, bei dem Gehalt an zwei derartigen Atomen als Verbindung eines zweiatomigen Radicals erſcheinen werde; hier wurde hervorgehoben, daß die einfachſte Waſſerſtoffverbindung des vieratomigen Kohlenſtoffatoms, das Sumpfgas CH^4 ſich weder wie ein Radical noch wie die Verbindung eines Radicals verhalte und die Hinſtellung dieſer Subſtanz als Methylwaſſerſtoff nur eine ſchematiſche ſei, die Subſtanz CH^3Cl ſich bei geeigneten Reactionen wie die Chlorverbindung eines einatomigen Radicals CH^3, die Subſtanz $CHCl^3$ wie die Chlorverbindung eines dreiatomigen Radicals verhalte. Für die hier wie Radicale functionirenden Reſte war eine Ableitung ihrer ſ. g. Atomigkeit von der der darin enthaltenen Elemente auf Grund Deſſen, daß das Kohlenſtoffatom vieratomig ſei, gegeben; für ſolche Reſte, in welchen mehrere Kohlenſtoffatome ſtehen, wurde aber damals dieſe Ableitung noch nicht unter Annahme der Bindung dieſer Kohlenſtoffatome unter einander durch wechſelſeitige Ausgleichung von Verwandtſchaftseinheiten durchgeführt, ſondern nur — ſo wie Dies ſchon vorher geſchehen war (vgl. S. 822) — erläutert, daß durch Verluſt von 1 H aus einem einatomigen Radical ein zweiatomiges, durch Verluſt von 2 H ein dreiatomiges entſtehe.

In der weiteren Verfolgung der hier dargelegten Anſichten kam nun Kekulé zu der Geſtaltung derſelben, welche er — zu der vorher ſchon ausgeſprochenen Anerkennung, wie viel von den da entwickelten Vorſtellungen nur eine Ausbildung der von Williamſon mitgetheilten, von Odling mehr noch ausgeführten, von Gerhardt theilweiſe adoptirten Ideen ſei, jetzt noch einmal die Bemerkung fügend, daß er für einen großen Theil der von ihm zu vertretenden Auffaſſungen mindeſtens die Grundgedanken als von den genannten Chemikern und auch von Wurtz getheilt anſehe — 1858 in ſeiner Abhandlung über die Conſtitution und die Metamorphoſen der chemiſchen Verbindunge

und über die chemiſche Natur des Kohlenſtoffs *) zur Kenntniß der Fachgenoſſen brachte. Ich gehe nicht mehr darauf ein, darüber zu berichten, wie er hier die chemiſchen Metamorphoſen, die Verbindung und Zerſetzung im Allgemeinen, wie er mit Rückſicht auf die Entſtehung ſ. g. gepaarter Verbindungen die Einwirkung der Schwefelſäure auf organiſche Subſtanzen betrachtete; dieſe Betrachtungen gehören bereits zu Demjenigen, was die Chemie der Gegenwart ausmachend oder noch der Discuſſion unterworfen nicht mehr Gegenſtand des vorliegenden hiſtoriſchen Verſuches ſein ſoll. Auch aus dem bezüglich der Radicale, der Typen und der rationellen Formeln da Vorgebrachten hebe ich nur wenig hervor: wie Kekulé da noch dabei beharrte, daß den ſ. g. rationellen Formeln, ſoweit ſie auf der Erkenntniß der chemiſchen Metamorphoſen der Körper beruhen, nicht die Bedeutung von Conſtitutionsformeln, ſondern nur die von Umſetzungsformeln zukomme, und die Abſonderung verſchieden großer Atomgruppen als ſ. g. Radicale bei dem Schreiben ſolcher Formeln, je nach der für eine und dieſelbe Subſtanz auszudrückenden Reaction, und die Beziehung derſelben Subſtanz auf verſchiedene Typen etwas Dem Entſprechendes ſei; wie er als rationelle Formel jede anerkannte, welche gewiſſe Metamorphoſen einer Verbindung ausdrücke, unter den verſchiedenen rationellen Formeln diejenige als die rationellſte, welche die größte Anzahl von Metamorphoſen gleichzeitig ausdrücke, dabei aber betonte, daß im Allgemeinen immer die am Weiteſten auflöſende Formel die Natur eines Körpers am Vollſtändigſten ausdrücken werde. Dieſe Auflöſung in den Formeln führte Kekulé jetzt weiter durch, zurückgehend bis auf die elementaren Atome, in dem die Conſtitution der Radicale und die Natur des Kohlenſtoffs behandelnden Abſchnitte ſeiner Abhandlung. Hier wurde die Verknüpfung der zu einem ſ. g. zuſammengeſetzten Radical vereinigten elementaren Atome, und wie viele Verwandtſchaftseinheiten für die Anlagerung von Anderem noch wirkſam ſein können,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CVI, S. 129.

nach der Art und der Anzahl dieſer Atome in Betracht gezogen; hier wurde — unter näherer Begründung, daß das Kohlenſtoffatom vieratomig ſei und daß man bei Subſtanzen, welche (in einem ſ. g. Radical) mehrere Kohlenſtoffatome enthalten, eine Bindung der letzteren unter einander und von Anderem an dieſe unter Ausgleichung der den verſchiedenen Atomen zuſtehenden Verwandtſchaftseinheiten anzunehmen habe, — namentlich für Vereinigungen von 2 und mehr Kohlenſtoffatomen erörtert, wie viele Atome eines einatomigen Elementes ſie, ſelbſt noch unter einander zuſammengehalten, mit ſich vereinigen können; hier wurde für die ſ. g. einfachen Typen: den Waſſer- und den Ammoniak-Typus nochmals gezeigt, wie das Sauerſtoffatom mit ſeinen 2, das Stickſtoffatom mit ſeinen 3 Verwandtſchaftseinheiten andere elementare Atome und aus ſolchen beſtehende Gruppen zuſammenhalte und auf dieſe Art kohlenſtoffhaltige Atomgruppen unter ſich und mit anderen Atomen nur indirect in Verband gebracht ſeien. Wenn für ſehr viele organiſche Verbindungen — ſo meinte da Kekulé — die einfachſte, auf der Ausgleichung von je nur Einer Verwandtſchaftseinheit beruhende Bindung der Kohlenſtoffatome angenommen werden könne, ſo ſei für andere, eine größere Anzahl von Kohlenſtoffatomen in ihrem Molecul enthaltende Verbindungen eine dichtere Aneinanderlagerung jener Atome anzunehmen; der Gedanke, daß die Atome des nämlichen mehratomigen Elementes durch Ausgleichung von mehr als nur je Einer Verwandtſchaftseinheit zuſammenhängen können, war damit ausgeſprochen.

Ueber die Erfaſſung ſolcher Gedanken, wie die ſoeben hervorgehobenen, hatte ich hier noch zu berichten; nicht mehr beabſichtige ich Dies für die weitere Entwickelung und Anwendung derſelben, nicht einmal mehr bezüglich des in der jetzt beſprochenen Abhandlung von Kekulé ſelbſt ſonſt noch Gebotenen. Aber Das habe ich hier noch anzuführen, daß zu einem Theile der von Kekulé 1858 gewonnenen Geſichtspunkte damals auch Couper gelangte. In der ſehr bald nach dem Erſcheinen dieſer Abhandlung Kekulé's veröffentlichten Darlegung einer neuen

chemiſchen Theorie *) beſtritt Couper, daß die Beziehung der verſchiedenen Verbindungen auf Typen nach der von Gerhardt verſuchten Art den an eine Theorie zu ſtellenden Anforderungen entſpreche, und als das Richtigere betrachtete er es, für die Elemente ſelbſt zu erkennen, welche Kräfte und welche Eigenſchaften ihnen zuſtehen, und daraus die Conſtitution der aus der Vereinigung der Elemente hervorgehenden Verbindungen abzuleiten. In zweierlei verſchiedenen Weiſen äußere ſich Das, was man als chemiſche Verwandtſchaft der Elemente bezeichne: als Wahlverwandtſchaft bei dem Zuſtandekommen von Verbindungen eines Elementes mit anderen, und als Gradverwandtſchaft in den Verhältniſſen, nach welchen ein Element mit anderen ſich vereinige; ein Element könne nur Einen Grad der Verwandtſchaft beſitzen (d. h. ein kleinſtes Theilchen des Elementes könne ſich nur nach Einem Aequivalentverhältniß mit Anderem vereinigen), aber auch mehrere, und Dies ſei im Allgemeinen der Fall. Speciell für den Kohlenſtoff erörterte Couper, welche Gradverwandtſchaft demſelben zukomme. Während er für den Sauerſtoff noch das Atomgewicht durch $O = 8$ für $H = 1$ ausgedrückt anſah (auf die von ihm für dieſe Anſicht vorgebrachten Gründe kann ich hier nicht eingehen), nahm er, wenn er auch theilweiſe noch $C = 6$ ſetzend die Formeln von kohlenſtoffhaltigen Verbindungen ſchrieb, doch ſchließlich $C = 12$ als die kleinſte und nicht weiter theilbare Menge von Kohlenſtoff an, die in Verbindungen des letzteren enthalten ſei. Für dieſe Menge Kohlenſtoff äußere ſich die gradweiſe Verwandtſchaft dieſes Elementes nach den Verhältniſſen CO^2 (im Kohlenoxyd) und CO^4 (in der Kohlenſäure); die angegebene Menge Kohlenſtoff verbinde ſich nur mit geraden Anzahlen von Aequivalenten anderer Elemente, und mit 4 Aequivalenten als der größten, oder 4 ſei das höchſte dem Kohlenſtoffatom beizulegende Verbindungsvermögen. Die Kohlenſtoffatome ſeien aber auch fähig — und Dies hob Couper als

*) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XLVI, p. 1157; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CX, S. 46. Ausführlicher Annal. de chim. et de phys., 3. série, T. LIII, p. 469.

etwas vorher noch nicht Ausgeſprochenes hervor —, ſich unter einander zu vereinigen. Aus dieſen beiden Eigenthümlichkeiten des Kohlenſtoffs laſſe ſich Alles, was die organiſche Chemie Charakteriſtiſches zeige, erklären. In welcher Weiſe in den Molecülen organiſcher Verbindungen die elementaren Atome unter Ausgleichung des ihnen zuſtehenden Verbindungsvermögens an einander gebunden ſeien, ſuchte Couper darauf hin zu erfaſſen; weſentlich auch darauf hin, daß in dieſen Verbindungen von dem Sauerſtoff immer 2 Atome, O = 8, deren jedem das Verbindungsvermögen = 2 zukomme, mit einander unter Ausgleichung je der Hälfte des letzteren enthalten ſeien (was ſo von Couper als O^2 in Betracht genommen wurde, entſprach mithin Einem, mit zwei Verwandtſchaftseinheiten ausgeſtatteten Sauerſtoffatom O = 16). Die Formeln, durch welche Couper ſeine hierauf bezüglichen Vorſtellungen ausdrückte: $C\{^{O-OH}_{H^3}$ z. B. für den Methyl-, $\begin{matrix} C\{^{O-OH}_{H^2} \\ | \\ C-H^3 \end{matrix}$ für den Aethylalkohol, $\begin{matrix} C\{^{O-OH}_{O^2} \\ | \\ C-H^3 \end{matrix}$ für die Eſſigſäure u. ſ. w.: ſie waren bereits ſolche, wie ſie als ſ. g. Structurformeln weiter zu entwickeln und feſter zu begründen viele Chemiker nachher als eine der ihrer Wiſſenſchaft vorzugsweiſe geſtellten Aufgaben betrachteten, viele jetzt es thun.

Noch einmal lenkte die Chemie in die ſo oft betretene, ſo oft als doch zu Nichts führend wieder verlaſſene Bahn ein: nach der Kenntniß, wie die elementaren Atome in den kleinſten Theilchen der Verbindungen geordnet ſeien, hinzuſtreben. Theilweiſe mit ſtärkerem Vertrauen, daß etwas wirklich der Wahrheit Entſprechendes gefunden und angegeben werden könne, theilweiſe ſchüchterner und mit ausdrücklicher Verwahrung, daß eigentliche Conſtitutionsformeln immerhin nicht auf Grund der chemiſchen Unterſuchung der Körper für dieſe ermittelt werden können, ging man an das Werk, bei deſſen Weiterführung Vielen, und raſch, das Vertrauen doch wuchs. Der Unvollkommenheit des Hülfs-

mittels, die Lagerung der Atome innerhalb des Molecules einer Verbindung in einer Ebene zu veranſchaulichen, war Kekulé ſich ebenſo vollkommen bewußt, als er von 1859 an*) wieder graphiſche Formeln in Gebrauch nahm, um die Beziehungen der ſich gegenſeitig bindenden Atome erkennen zu laſſen, wie es frühere Chemiker geweſen waren, die von dieſer durch Dalton (vgl. S. 298) zur Angabe der Zuſammenſetzung der kleinſten Theilchen von Verbindungen eingeführten Verdeutlichungsweiſe Anwendung gemacht hatten: wie u. A. Mitſcherlich, welcher um 1830 **) an ſie erinnert, wie Berzelius, welcher nachher ***) ſich ihrer bedient, wie Gerhardt, welcher noch ſpäter †) ſie benutzt hatte (auch bei den Früheren, mag hier noch bemerkt werden, war eine Abgrenzung der etwa angenommenen näheren Beſtandtheile in keiner der für die verſchiedenen Verbindungen gegebenen graphiſchen Formeln erſichtlich gemacht worden). Ohne daß das Streben, in ſolcher Weiſe ſich über die gegenſeitige Bindung der in dem Molecul einer Verbindung enthaltenen Atome klarere Vorſtellung zu verſchaffen und derſelben Ausdruck zu geben, Speculationen darüber ausſchloß, wie dieſe Atome im Raume zu einander geordnet ſeien, und weiter zu gehen in letzterer Richtung, als es nach vereinzelt ſich zeigendem Vorgehen Früherer (auch von Berzelius, vgl. S. 590) L. Gmelin 1847 ††) bei ſeinen dahin zielenden Bemühungen erreichbar geweſen war, — ſchon bei der Beſchränkung auf ein ſo unvollkommenes Hülfsmittel, wie das eben erwähnte von vornherein zu beurtheilen war, führte jenes Streben zu den erheblichſten Reſultaten und leiſtete dieſes Hülfsmittel die erſprieß-

*) Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. I, S. 160 ff., namentlich S. 174 u. 522 f.

**) In ſeinem Lehrbuch d. Chem. (in d. 3. Auflage Bd. I, S. 368).

***) In d. XV. Jahrgang ſeines Jahresberichtes (f. 1834), S. 249 und in d. 3. Aufl ſeines Lehrbuchs d. Chem., Bd. VI, S. 17.

†) In ſeinem Précis de chim. org. (Bd. I, S. 15 der deutſchen Ueberſetzung).

††) Handbuch d. organ. Chem., Bd. I, S. 27 ff.

lichſten Dienſte. Welchen Sinn eigentlich für weniger zuſammengeſetzte Verbindungen die Beziehung derſelben auf gewiſſe Typen habe, war ſchon vorher, bei der Ableitung der ſ. g. einfachen Typen aus den Valenzen der elementaren Atome als nothwendiger einfachſter Verbindungsformen, erkannt worden; es trat Dies jetzt auch für complicirter zuſammengeſetzte Verbindungen anſchaulicher hervor, und daß die Beziehung der nämlichen ſolchen Subſtanz einmal auf einen, dann auf einen anderen Typus der Betrachtung des Moleculs einmal von dieſer, dann von jener Seite: ſo daß Ein oder daß ein anderes Atom gleichſam in den Vordergrund geſtellt ſei, entſpreche. Die Beachtung, wie gewiſſe, mit beſtimmten Valenzen begabte elementare Atome innerhalb eines von ihnen gebildeten Molecules dieſe Valenzen in verſchiedener Weiſe zur Ausgleichung bringen können, leitete zu einer faſt durchweg genügenden Deutung der Metamerien; die Beachtung, in welcher Weiſe dieſe Ausgleichung ſtatthabe, verſprach auch Anhaltspunkte für eine mit der neuen Vorſtellung verträgliche Erklärung Deſſen, was vorher als für die Beziehung jeder Verbindung auf Einen Typus, für die Unterſcheidung intraradicaler und extraradicaler Atome in dem Molecul einer complicirter zuſammengeſetzten Verbindung ſprechend betrachtet werden konnte (vgl. S. 800). Nicht mehr als abgeſchloſſene Theile eines größeren Ganzen aber doch noch als charakteriſtiſche Partien eines zuſammenhängenden Ganzen wurden jetzt die ſ. g. Radicale aufgefaßt, und für Das, was ſie an Valenz zeigen, ergab ſich befriedigende Erklärung: aus der ungleichen Art der Bindung bald auch für die verſchiedenen Valenzen aus den nämlichen Atomen beſtehender Radicale in ſolchen Fällen, die noch kurz vorher (vgl. S. 820 f.) als ſolche dageſtanden hatten, bezüglich welcher man ſich eine beſtimmte Rechenſchaft nicht geben könne. Wie nach allen dieſen Richtungen von den Chemikern, deren Namen bei der Berichterſtattung über die allmälige Geſtaltung der neuen Lehre bereits zu nennen waren, von Butlerow und Erlenmeyer, von vielen Anderen weiter vorgegangen wurde in der Deutung der Conſtitution der Verbindun-

gen, wie dafür, das Verhalten gewisser Atome in bestimmter Weise (bezüglich der Ersetzung durch Anderes z. B.) zu begreifen, die Stellung derselben zu gewissen anderen Atomen im Molecul schärfer in Betracht gezogen wurde, wie für einzelne Classen von Verbindungen die für andere als in vielen Fällen noch ausreichend beurtheilte Beziehung auf die vorher gebräuchlich gewesenen Typen ganz verlassen und eine neue Art der Gruppirung der Atome oder selbst schon zusammengesetzter Theile des Molecüls in diesem angenommen worden ist, wie die jetzt wohl von den meisten Chemikern als Grundlage ihrer Speculationen benutzte Vorstellung nach allen Seiten hin Erweiterung und Ausbildung erfuhr, aber auch bei Diesen in Betreff einzelner und selbst fundamentaler Punkte Meinungsverschiedenheiten vorhanden sind, und wie neben ihr noch andere Betrachtungsarten: von neueren namentlich noch die von Kolbe vertretene sich nützlich erweisen und für die Ausführung wichtigster Untersuchungen den Leitfaden, für die Darlegung der Resultate die Ausdrucksform abgeben, — alles Dieses, vieles Anderes, damit eng Verknüpftes zu besprechen würde den Versuch, über die Vergangenheit der Chemie und die Vorbereitung des jetzigen Zustandes der letzteren zu berichten, mit Recht dem Vorwurf aussetzen, daß er übergreife in Erörterungen, welche jetzt einem Lehrbuche zukommen. Die Grenze ist erreicht, bis zu welcher ich in diesem geschichtlichen Berichte gehen darf.

In mehrfacher Beziehung unvollständig ist allerdings dieser Versuch geblieben; auf Manches, was auch das jetzt im Allgemeinen geltende System der Chemie herbeizuführen beitrug, konnte oft nur sehr kurz, konnte manchmal gar nicht eingegangen werden, wenn ich vermeiden wollte, die mir gesteckten Schranken allzuweit zu überschreiten und für das, wie ich glaube, Wesentlichste Raum zu gewinnen. Manches hier ausführlicher Dargelegte erscheint vielleicht in Zukunft gegenüber der dann sich ergebenden Gestaltung des herrschenden Systemes als überflüssig breit behandelt; für Manches, was dann als Wichtiges jetzt schon vorbereitend zu betrachten sein mag, wird man eine genü-

gende Beachtung desſelben zu vermiſſen haben. Ich konnte nur mit Rückſicht darauf, was in der gegenwärtigen Zeit vorzugsweiſe anerkannte Lehren ſind, zu ſchildern verſuchen, wie und auf Grund welcher vorausgegangenen ſie ſich ausbildeten. Die Lücken der Schilderung, welche ſelbſt mir erſichtlich ſind, kann ich hier nicht mehr auszufüllen verſuchen, ohne das Bild ſelbſt noch unſymmetriſcher werden zu laſſen, welches richtig gezeichnet vorzulegen ich beſtrebt war (und auch in Beziehung hierauf verkenne ich nicht die Schwierigkeit der Aufgabe und die Unſicherheit, in welchem Maße ihr genügt ſein möge; kann doch dafür ſchon von Einfluß ſein, daß wir dem zuletzt Darzuſtellenden noch zu nahe ſtehen: in Wirklichkeit parallele Richtungen uns nicht als ſolche erſcheinen, in Wirklichkeit auseinandergehende als demſelben Ziele zuſtrebende). Nur für Eines, was noch der von uns überblickten Zeit angehört, darf ich nicht unterlaſſen, eine Vervollſtändigung des auf den vorhergehenden Bogen Enthaltenen noch zu geben; es betrifft Dies die Frage, welche relative Gewichte als Atomgewichte den verſchiedenen Elementen beizulegen ſeien.

Es lag eine lange Zeit zwiſchen der Aufſtellung der Anſicht (vgl. S. 348 ff.), daß für unzerlegbare Körper man zu unterſcheiden habe die Theilchen, auf deren Anzahl und Abſtand bei ihnen wie bei allen Körpern für den gasförmigen Zuſtand derſelben die Größe des erfüllten Raumes beruhe, und die noch kleineren Theilchen, aus welchen ſich die erſteren zuſammenſetzen, — es lag eine lange Zeit zwiſchen der Aufſtellung dieſer Anſicht und der Anerkennung derſelben: der Unterſcheidung zwiſchen den Molecular- und den Atomgewichten der Elemente bei einer größeren Zahl von Chemikern. Darauf, wie man die letzteren Gewichte anzunehmen habe, übte die Anerkennung, daß eine ſolche Unterſcheidung zu machen ſei, Einfluß aus; wir ſind jetzt daran gewohnt, als Grundlage für die Ermittelung der Atomgewichte einer Anzahl wichtigſter Elemente anzuſehen die Feſtſtellung der Moleculargewichte ſie enthaltender Subſtanzen

und die der Zusammensetzung dieser Gewichte. Aber nicht unmittelbar aus der weiteren Ausbildung jener Speculation Avogadro's ging die Annahme der jetzt diesen Elementen beigelegten Atomgewichte hervor; wir hatten von S. 721 an zu verfolgen, wie die Ansicht begründet wurde, dem Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 und denen der Metalle, so wie diese Gewichte wesentlich auf Grund der Betrachtung von Aequivalentsverhältnissen angenommen wurden (Ca = 20, K = 39, Pb = 103,5, Ag = 108 u. s. w. für H = 1), gegenüber sei das des Kohlenstoffs C = 12, das des Sauerstoffs O = 16, das des Schwefels S = 32: seien die letzteren doppelt so groß anzunehmen, als Dies um 1840 Seitens der Chemiker im Allgemeinen geschah. Gerade in Bezug auf die als den Metallen zukommend betrachteten Atomgewichte hatten diese Neuerungen Bedeutung, enthielten sie wesentlich Neues. Die ersteren Atomgewichte wurden auch von Denen, welche diese Neuerungen zur Geltung zu bringen suchten, und sie für berechtigte hielten, beibehalten; noch 1856*) sprach Gerhardt aus: um von der von ihm als die richtigere gebrauchten Notation zu der vorher gebräuchlichen überzugehen, habe man nur die in einer Formel stehende Anzahl von Zeichen- (Atom-) Gewichten für Kohlenstoff und Sauerstoff (Schwefel und Selen) zu verdoppeln, ohne an die auf Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, die Metalle, Chlor, Brom, Jod und Fluor bezüglichen zu rühren.

Diese Zeichengewichte für die Metalle — sie waren im Wesentlichen die S. 422 angegebenen und zu einem kleineren Theile soeben noch einmal in Erinnerung gebrachten — waren, jetzt gegenüber 1 Gew.-Th. Wasserstoff auch im Allgemeinen als die Aequivalentgewichte angebend, gewöhnlich in dem Sinn von Atomgewichten genommen. Eine Abänderung derselben war durch Solche, welche sich vorzugsweise auf dem Gebiete der Chemie Autorität verschafft hatten oder mit bedeutenden dahin einschlagenden Untersuchungen vortraten, kaum versucht. Ziemlich

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 561.

vereinzelt ſtand 1852, als Frankland ſeine Unterſuchungen über eine neue Reihe metallhaltiger organiſcher Verbindungen (vgl. S. 773 ff.) veröffentlichte, die hier von ihm gemachte Annahme für das Atomgewicht des Queckſilbers: Hg = 200 und nicht mehr = 100, da, und meines Wiſſens wurden damals keine Gründe für dieſe Neuerung dargelegt; aber an die bisher angenommenen Atomgewichte der anderen Metalle rührte auch Frankland zu jener Zeit nicht. Dieſe wurden noch beibehalten, auch noch das (= 32,5 geſetzte) des Zinks dann bei Denen, welche als richtigere Formel des Waſſers H^2O (O = 16 für H = 1) betrachteten, obgleich Frankland bei der Fortſetzung jener Unterſuchungen 1855*) es hervorhob, daß das Zinkäthyl ſich bezüglich ſeiner Zuſammenſetzung für den dampfförmigen Zuſtand dem Waſſer an die Seite zu ſtellen ſcheine, als aus 2 Vol. Aethylgas und 1 Vol. Zinkdampf beſtehend zu betrachten ſei. Dem Zink blieb noch ſein früheres Atomgewicht und ſein Atom wurde als einwerthig angeſehen: als nur Einen Punkt der chemiſchen Anziehung beſitzend, wie ſich Frankland da ausdrückte.**)

Ohne daß von einer Erwägung in letzterer Richtung irgend hätte die Rede ſein können, war indeſſen ſchon früher für einzelne Metalle eine Abänderung der ihnen beigelegten Atomgewichte vorgeſchlagen worden: um gewiſſer Beziehungen willen, die als zwiſchen den Atomgewichten und einer phyſikaliſchen Eigenſchaft ſtatthabend erkannt waren. Weniger kommt uns hier in Betracht, zu welchen Folgerungen um 1830 die Berückſichtigung der Dampfdichte z. B. für das Queckſilber (vgl. S. 426 f.) zu führen ſchien; mehr, was die Bekanntſchaft mit der Beziehung zwiſchen den Atomgewichten der Elemente und den ſpec. Wärmen der letzteren für den ſtarren Zuſtand veranlaßte. Gleich bei der Mittheilung ihrer Entdeckung, 1819 (vgl. S. 394 f.), ſprachen ſich Dulong und Petit dahin aus, das

*) Philosophical Transactions f. 1855; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCV, S. 40 f.

**) Am letzteren Orte, S. 53.

Atomgewicht des Silbers sei dem der anderen Metalle gegenüber auf die Hälfte der damals von Vielen, bald fast von Allen angenommenen Zahl, auf 54 herabzusetzen; der Vorschlag fand indessen bei den Chemikern keine Zustimmung. Ihn unterstützte später, 1833, wieder H. Rose, welcher darauf aufmerksam machte, daß diese Menge Silber es ist, welche 31,7 Gew.-Th. oder 1 At.-Gewicht Kupfer nach damaliger Annahme isomorph zu ersetzen vermag; was für das abgeänderte Atomgewicht des Silbers spreche, wurde nun auch von Berzelius nicht verkannt, aber auch nicht, daß wiederum den Isomorphismus betreffende Thatsachen dann auch Grund dafür abgeben würden, das damals angenommene Atomgewicht des Natriums gleichfalls zu halbiren, was für gewisse Verbindungen des letzteren Metalles die Beilegung unwahrscheinlicher Formeln bedinge*). Für das von Dulong und Petit als das richtigere angesehene Atomgewicht des Silbers erklärte sich 1840**) wieder Regnault, wiederum auf Grund der spec. Wärme, für deren Beziehung zu dem Atomgewicht bei den unzerlegbaren Körpern seine Untersuchungen einen großen Theil der in Betreff des Dulong-Petit'schen Gesetzes noch vorhandenen Ausnahmen beseitigten; und daß auch die Atomgewichte des Kaliums und des Natriums nur halb so groß zu setzen seien, als man sie bisher gegenüber denen des Calciums oder des Zinks u. a. und im Aequivalenz-Verhältniß aller dieser Metalle angenommen hatte, betrachtete er 1841***) als daraus hervorgehend, daß nur bei Zuerkennung dieser abgeänderten Atomgewichte an die Alkalimetalle für die Verbindungen derselben im Vergleiche mit den entsprechenden anderer Metalle die von Neumann (vgl. S. 637) aufgefundene, von Regnault selbst in weiterem Umfange bestätigte Regelmäßigkeit zutreffe.

Es ist kaum nöthig, noch zu bemerken, daß, was in der

*) Vgl. Berzelius' Jahresber., XIV. Jahrg. (f. 1833), S. 123 f.

**) Annales de chim. et de phys., 2. série, T. LXXIII, p. 69.

***) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. I, p. 191 ss.

folgenden Zeit über die ſpec. Wärme der Alkalimetalle und der Verbindungen derſelben gefunden wurde, mit dem betreffs der Beziehungen dieſer phyſikaliſchen Eigenſchaft zu den Atomgewichten, bez.-w. der atomiſtiſchen Zuſammenſetzung Erkannten dann in Uebereinſtimmung ſtand, wenn jenen Metallen — nach damaliger Ausdrucksweiſe und im Vergleiche zu den meiſten anderen Metallen — halb ſo große Atomgewichte als Aequivalentgewichte beigelegt wurden; Regnault ſelbſt hob Dies, und welche Gründe ſonſt noch den von ihm gemachten Vorſchlag unterſtützen, namentlich noch einmal 1849*) hervor. Doch fand die von dieſem Forſcher befürwortete Abänderung der Atomgewichte des Silbers und der Alkalimetalle — für die wichtigeren anderen Elemente behielt Regnault die von Berzelius angenommenen Atomgewichte (vgl. S. 422) bei oder äußerte er ſich doch in Hinſicht auf etwa noch vorzunehmende Vertauſchungen der bisher üblichen mit anderen Zahlen nur in weniger beſtimmter Weiſe — bei den Chemikern im Allgemeinen keine Zuſtimmung; kamen die ſo abgeänderten Atomgewichte auch in einer oder der anderen chemiſchen Abhandlung gebraucht vor, ſo wurden doch die bisher angenommenen von weitaus den Meiſten noch beibehalten, als beſſer einen Ausdruck für chemiſche Analogien, durch ähnliche Formeln für ähnliche Verbindungen gewährend. — Auch als die Reviſion der den Elementen zuzuſchreibenden Atomgewichte nach anderer Richtung, durch Gerhardt (vgl. S. 721 ff.) eingeleitet, etwas mehr Beachtung gewann, blieben die Metalle überhaupt davon unberührt; als Atomgewichte der Metalle Mengen von ihnen anzunehmen, welche mit der als Atomgewicht des Waſſerſtoffs den Ausgangspunkt abgebenden Menge des letzteren Elementes äquivalent ſeien, war 1843 die Grundlage für Gerhardt's Formulirung der Metallverbindungen (vgl. S. 725), dann auch für das ſ. g. Geſetz der paaren Atomzahlen, wie es von Laurent (vgl. S. 727) hingeſtellt wurde; und daran, wie der Erſtere über die Atom-

*) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XXVI, p. 261.

gewichte der Metalle noch 1856 dachte, hatte ich vorhin (S. 834) ſchon zu erinnern.

Dazu, andere Anſichten über dieſen Gegenſtand als die richtigeren beurtheilen zu laſſen, gab 1858 Cannizzaro durch die damals von ihm veröffentlichten Betrachtungen*) Anſtoß. An die von Avogadro und nachher von Ampère entwickelten Vorſtellungen (vgl. S. 349 ff.) anknüpfend legte Cannizzaro die Unterſcheidung der Moleculargewichte und der Atomgewichte**) klarer dar, und in der ſeitdem uns geläufigen Weiſe leitete er aus der Kenntniß der Größe und der Zuſammenſetzung für die Moleculargewichte flüchtiger Subſtanzen die der Atomgewichte für die darin enthaltenen Elemente ab. Aber für andere Elemente und namentlich für die Metalle brachte er zudem in Anwendung, was ſich aus der ſpec. Wärme derſelben und ihrer Verbindungen bezüglich der den letzteren zuzuſchreibenden atomiſtiſchen Formeln und der den erſteren beizulegenden Atomgewichte folgern laſſe. Kam er hier einerſeits, für nicht metalliſche Subſtanzen, zu der Beſtätigung, daß dem Atomgewicht des Waſſerſtoffs = 1 oder dem des Chlors = 35,5 gegenüber das des Sauerſtoffs = 16, das des Kohlenſtoffs = 12 — ſo wie Gerhardt ſie abgeleitet hatte — zu ſetzen ſei, außerdem zu dem jetzt noch angenommenen Atomgewicht des Siliciums (Si = 28) und für andere ſolche Elemente zu den bereits ihnen gegebenen Atomgewichten, ſo gelangte er andererſeits zu dem Reſultate, unter Beibehaltung der dem Silber und den Alkalimetallen bisher beigelegten Atomgewichte ſeien die vieler anderer Metalle doppelt ſo groß zu ſetzen, als Dies bisher meiſt oder durchgängig geſchehen war: neben Ag = 108, K = 39 u. ſ. w. ergeben ſich Hg = 200, Zn = 66, Cu = 63, Pb = 207, Fe = 56, Ba = 137, Sn = 117,6, Pt = 197 u. ſ. w. als die richtigen Atomgewichtszahlen. Da wurde ver-

*) Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova; im Nuovo Cimento, Vol. VII, p. 321.

**) Das Letztere beſonders auch in ſeinen Lezioni sulla teoria atomica, fatto nella R. Università di Genova, in der Liguria Medica, 1858, Nr. 5 u. 6.

vollſtändigt, da zum großen Theile neu begründet, was wir jetzt über die Zuſammenſetzung der Molecüle verſchiedener Elemente aus Atomen und über die Exiſtenz mehratomiger Metalle lehren: da in erſterer Beziehung unter Erweiterung früherer Anſichten (vgl. S. 729), daß bei einzelnen Elementen das Moleculargewicht eben ſo groß als das Atomgewicht, bei anderen doppelt ſo groß, bei noch anderen als in wiederum anderen Verhältniſſen ſtehend anzunehmen ſei. Da wurde unſere Wiſſenſchaft mit Auffaſſungen bereichert, deren weiterer Ausbau die Chemiker in hier nicht mehr zu verfolgender Weiſe ſo vielfach beſchäftigt hat und noch beſchäftigt. Zwar nicht augenblicklich wurde den von Cannizzaro als nothwendig erkannten Abänderungen bis dahin angenommener Atomgewichte Seitens Solcher, die um jene Zeit ſchon leitenden Einfluß auf die Ausbildung der Chemie ausübten, zugeſtimmt: Kekulé z. B. gab 1859 bei dem Beginne der Veröffentlichung ſeines Lehrbuches der organiſchen Chemie*) als Atomgewichte der baſenbildenden Metalle überhaupt noch die Aequivalentgewichte derſelben; aber gerade das ebengenannte Werk läßt erſehen**), wie raſch dann ſolche Betrachtungen, wie die von Cannizzaro vorgebrachten, ſich geltend machten.

*) Bd. I, S. 100; vgl. da noch u. A. S. 102 (Cu), 104 (Hg), 106 (Ba).

**) Daſelbſt von S. 124 (Hg) an; vgl. dann namentlich S. 424 f., 492, 497, 504, 513.

Schluß.

Es ist eine lange Zeit, für welche wir die Aufeinanderfolge allgemeinerer Ansichten und die Vorbereitung und Begründung der jetzt geltenden Lehren betrachtet haben. Was der jüngsten Generation wie Selbstverständliches dargeboten und von ihr wie im Spiele gelernt wird, sahen wir vorausgegangene Generationen in mühsamster Arbeit der Wissenschaft als bleibende Wahrheiten erwerben. Was die Eine Zeit als wichtige und vermeintlich für immer festgestellte Erkenntniß begrüßte, hat oft eine folgende als Täuschung beurtheilt, als Irrthum verworfen; an die Stelle vorher herrschender Vorstellungen wurden neue gesetzt, und diese nachher wiederum mit anderen vertauscht. Die Chemie hat ihre Systeme, ihre Ansichten darüber, was an Erkenntniß für sie erreichbar sei und nach was sie zu streben habe, oft und rasch gewechselt: innerhalb kürzerer Zeiträume öftere und raschere Umgestaltungen ihrer Grundlehren erfahren, als Dies für andere Zweige der wissenschaftlichen Forschung innerhalb ungleich längerer Zeiträume der Fall war; Dem entsprechend, daß für die Chemie die Bereicherung des Wissens, schon so weit es Thatsächliches betrifft, mindestens eine relativ beträchtlichere war. — Zu jeder Zeit blickte man mehr auf Das, was der nächst vorausgegangenen gegenüber sich geändert hatte, als auf Das, was dieser oder einer noch früheren Zeit bereits angehörig gewesen und beibehalten oder wieder vorgebracht war. Größere Gegensätze ergeben sich dann, als für den Gesammt-

Charakter der Chemie zu der einen und der anderen Zeit in Wirklichkeit da waren; und in stärkerem Contraste stehen oft die zu Einer Zeit für richtig gehaltenen Auffassungen mit den unmittelbar vorausgegangenen, von den ersteren überwundenen, als mit noch früher geltend gewesenen, die aber dauernde Geltung nicht sich zu bewahren vermocht hatten. Der, welcher außer dem Heute nur das Gestern unserer Wissenschaft kennt und heute Lehren kräftig sich entwickeln sieht, die gestern noch nicht wahrzunehmen waren, und Nichts mehr von solchen, welche da noch das ganze Gebiet der Wissenschaft beherrschten: Der könnte wohl glauben, ganz neue Betrachtungsweisen seien jetzt emporgesprossen auf einem Boden, auf welchem die vor ihnen da vorhanden gewesenen radical beseitigt worden seien. Aber wer sich weiter zurück und daran erinnert, welche Betrachtungsweisen vorher schon auf diesem Boden in Kraft gestanden hatten: Der ist sich auch darüber nicht in Zweifel, wie viele von den anscheinend ganz selbstständig neu erwachsenen aus den lebensfähig gebliebenen Wurzelstöcken früher umgeworfener wieder hervorgekommen sind, unter Bedingungen, die einer nochmaligen Entwickelung, und jetzt einer etwas anderen Entwickelung als vorher, günstig waren.

Wie rasch auch der Wechsel der Theorien, der Ansichten bezüglich des Anzustrebenden und Erforschbaren in der Chemie sich bis in unsere Zeit vollzogen hat: die Continuität in der Ausbildung aller Auffassungen tritt um so deutlicher hervor, je vollständiger man sich damit, wie sie zu verschiedenen Zeiten waren, vertraut macht. Wohl suchte die Chemie in einzelnen Stadien ihrer Entwickelung nach Richtungen aufzusteigen, welche später nicht beibehalten wurden, und Stufen der Betrachtung glaubte sie erstiegen zu haben, welche Ausgangspunkte für noch weitere Erhebung in der Erkenntniß seien und die sich als solche nicht bewährt haben. Aber Grundsteine der Betrachtung wurden andererseits auch gelegt, auf welche immer wieder zurückzukommen und die als etwas Wesentliches begründend anzuerkennen der Aufbau des chemischen Lehrgebäudes benöthigte, wenn

kehrender Bedeutung für die Chemie gewesen sind, glaubte ich in dem vorliegenden Versuch eingehender darlegen zu sollen, wie sie aufkamen, wie sie zu Geltung gebracht wurden und wie sie bestritten und zeitweise durch andere mehr oder weniger verdrängt waren. Wie oft traten uns hier frühe schon vorgebrachte Bemerkungen entgegen, deren Tragweite der sie Aussprechende noch nicht bemaß und noch nicht bemessen konnte und deren Aeußerung uns jetzt wie eine Verkündigung der Erfassung eines wichtigen Begriffes dasteht, — wie oft hatten wir hier zunächst gleichsam nur hingeworfene Gedankenkörner zu beachten, die uns später als Theile einer fundamental gewordenen Lehre wieder ersichtlich waren; wie viele zunächst nur ungenügenden Erfolg gewährende Anläufe hatten wir zu verfolgen, solche zuerst ganz vereinzelt vorkommende, dann sich mehrende Körner zu einem Stein zu vereinigen, welcher, für eine gewisse Zeit wenigstens, als tauglich zur Begründung allgemeinerer Betrachtungen erscheine. Und wie fruchtbar wirkten dann Ansichten, die auf neu erfaßten und selbst noch bestreitbaren Gedanken beruhend bei Vielen, wenn gleich nur vorübergehende Zustimmung fanden, auch bei Solchen, die sie bekämpften, selbst wenn Diese sich des Einflusses jener Ansichten auf die Ausbildung ihrer eigenen nie bewußt wurden.

Zurückgetreten aus dem Kreise der jetzt noch Einfluß übenden Vorstellungen sind allerdings auch manche, welche früher als wichtige oder für Viele selbst als maßgebende erschienen: vorzugsweise solche, in welchen der Formalismus vorwaltete. Erhalten und durch die ihnen zu Theil gewordenen Abänderungen und Vervollständigungen gleichsam verjüngt haben sich andere und namentlich solche, welche aus der Berücksichtigung des Realen, aus der Erfassung des thatsächlichen Verhaltens der Körper und dem Bestreben, dem in dieser Richtung Erkannten einen allgemeineren Ausdruck zu geben, hervorgingen. Noch einmal würde ich, wäre die Anführung von Beispielen nöthig, an die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen, dann an die von den mehrbasischen Säuren, an die Substitutions-Theorie

erinnern, aber so zahlreich drängen sich Belege für das eben Gesagte aus weiter zurückliegender wie aus uns näherer Zeit auf, daß ich hierbei nicht zu verweilen brauche.

Bei dem Streben, Theorien zu geben als Grundlagen für die Zusammenfassung von thatsächlich Constatirtem und als Ausgangspunkte für die Aufsuchung, als Leitfäden für die Auffindung von Thatsächlichem, — Theorien aufzustellen als allgemeinere Betrachtungen für erfahrungsgemäß Festgestelltes, welche Folgerungen gestatten, die wiederum erfahrungsgemäß zu prüfen seien, — bei diesem Streben hat die Chemie ihren Charakter als Erfahrungswissenschaft sich bewahrt, und sie wird sich ihn auch bei der Benutzung von Vorstellungen, die an sich jeder directen Controle durch Beobachtung oder Versuch unzugänglich sind, bewahren, so lange sie sich bewußt ist, daß diesen Vorstellungen nur in jenem Sinne eine Bedeutung zukommt. Jede von den Betrachtungsweisen, welche als s. g. Theorien in der Chemie nachhaltigeren Einfluß ausgeübt haben, knüpfte an eine erhebliche Vermehrung des empirischen Wissens an; der Sturz jeder, vorübergehend herrschend gewesenen Lehre wurde durch weitergehende Beachtung von schon früher Wahrgenommenem, durch Zufügung von neuem empirisch Erkennbarem herbeigeführt.

Noch hat sich für die Chemie keine Theorie ausgebildet, welche von einem bestimmten Princip ausgehend alle Resultate der Erfahrung als nothwendige Consequenzen aus dem ersteren in genügender Weise abzuleiten versuchen kann. Die Lehren, welche in der Chemie als theoretische bezeichnet werden, sind immer noch nur solche, die den nach einzelnen Richtungen hin in weiterem oder engerem Umfang von der praktischen Chemie erlangten Ergebnissen gemäß geformt für diese eine Zusammenfassung gewähren, oder ein Bild dafür, wie man diese als unter sich in Zusammenhang stehend denken könne. Für die Beziehungen zwischen mehreren Thatsachen wird ein Ausdruck gegeben, der sich bewähren kann für den Anschluß neu entdeckter oder selbst vorauszusehender an bereits festgestellte. Innerhalb jeder Abtheilung der Chemie kann noch eine neue Thatsache an sich

von großer Wichtigkeit sein, aber für eine Abtheilung der Chemie vor einer anderen hat jetzt, was die Auffassung neuer Thatsachen und die Entwirrung von vorher Zusammengeworfenem betrifft, vorzugsweise nach Dem, was für die Beziehungen zu anderen Thatsachen daraus hervorgeht, oder nach der gewöhnlichen Sprachweise unter dem theoretischen Gesichtspunkt, Interesse. Etwas unsymmetrisch hat sich in so fern die Chemie jetzt entwickelt, wie auch in der Hinsicht, daß die für das eine — trotz der Gewinnung neuer, die an sich nur künstliche Abgrenzung der organischen Chemie von der unorganischen mehr noch als vorher verwischender Erfahrungen, im Ganzen immer noch von dem anderen geschieden gehaltene — Gebiet unentbehrlich gewordenen Vorstellungen noch nicht in gleichem Grade auch auf dem anderen früher herrschend gewesene Vorstellungen und auf ihnen beruhende Ausdrucksweisen entbehrlich zu machen vermochten. Daß die Chemie bei weiterem Vorschreiten Standpunkte für noch umfassendere Betrachtungen gewinne, durch welche jetzt sich gegenüberstehende Ansichten ausgeglichen werden, jetzt nur in gezwungener Weise zu Deutendes eine einfachere Auffassung erhält, dürfen wir hoffen, wenn auch wohl für lange noch nicht auf die Gestaltung des Systemes der Chemie zu einem als abgeschlossen anzusehenden: als einem so weit in seinen Grundzügen ausgebildeten, daß von der Zukunft nur die Anwendung und Durchführung derselben in allen einzelnen Partien zu erwarten wäre.

612664

Namenregister.

Agricola, G., 26.
Albert der Große 16—19.
d'Alembert 91.
Ammermüller 445.
Ampère 211, 349, 354—357, 424, 460, 473, 475, 492, 516, 550, 563, 565, 633, 721, 729, 838.
Anderson 702.
Andrews 637, 651.
Ångström 644.
Arago 636.
d'Arcet vgl. Darcet.
Arfvedson 213, 443, 446.
Aristoteles 7—10, 12, 109.
Arppe 702.
Avogadro 349—354, 357, 424, 633, 720, 834, 838.

Babo 651.
Bacon, Roger, 16, 18, 39.
Baeyer 696.
Bahr 656.
Balard 213, 444, 445, 680, 687.
Barreswil 656.
Basilius Valentinus 20 — 23, 26, 95, 113.
Baudrimont 614, 713.
Baumé 107.
Bayen 140, 143, 158—161, 165.
Beccaria 163.
Becher 40, 42, 43, 45, 51, 109, 110, 112, 125—127, 136, 519.
Becquerel, A. C., 635, 639, 640.
Becquerel, E., 641, 651.
Beilstein 697.
Bergman 75, 82—84, 90, 96, 98—100, 102—104, 106—108, 112, 113, 117, 119, 120, 122, 125, 130, 132, 139, 143, 144, 177, 182, 192, 199, 200, 217, 220, 221, 223, 228, 229, 247, 248, 252, 264, 274, 520.
Bernhardi 402.
Bertagnini 681, 690.
Berthelot 664, 673, 676, 691, 699, 782—784.
Berthollet, A., 305, 338.
Berthollet, Cl. L., 86—88, 132, 133, 141, 203, 227—243, 274, 275, 277, 278, 282, 295, 303, 306, 307, 320, 338, 354, 363, 399, 400, 433, 455, 462, 463,

465, 467, 475, 485, 525, 526, 528, 635, 682.
Berzelius 211 — 213, 251, 277, 311—333, 358, 360, 362—377, 379, 390, 391, 394—397, 416, 418—423, 426—430, 433, 442—444, 446—450, 456, 457—462, 475—484, 486 488, 493, 495, 496, 499, 506—517, 526, 532—539, 542, 543, 545, 547—549, 551—553, 555—565, 567, 569—571, 573—578, 583, 584, 588—594, 599, 601, 607, 609, 611—616, 619—626, 629, 634—636, 645, 648, 652—654, 658—661, 663—665, 670, 679, 680, 682—684, 687, 689, 704, 711, 719, 720, 723, 724, 727, 731, 736, 737, 754, 768, 769, 808, 830, 836, 837.
Beudant 406—408.
Bineau 638.
Biot 403, 555, 636, 641.
Biſchof 648.
Black 57—60, 68, 88—90, 98, 102, 114, 130, 132, 143, 144, 153.
Blagden 142, 189.
Blanchet 699.
Blomſtrand 655.
Boë, F. de le, 39.
Boerhave 53, 54, 281.
Böttger 704.
Bollſtädt, Albert von, vgl. Albert der Große.
Bondt 303.
Bonsdorff 444.
Bouis 690.
Boullay, d. J., 444, 552, 554, 568, 569.
Bouſſingault 636, 648.
Boutron-Charlard 668, 686.
Boyle 35 — 40, 44, 48, 90, 92, 103, 109, 122, 127, 129, 162, 163, 215, 281.
Braconnot 668, 669, 685.
Brandt 95.
Brodie 634, 688, 690, 741.
Bromeis 667.
Brooke 634.
Brougham 89.
Brugnatelli 304.
Brunner 646.
Bucholz 308, 406, 444.
Buckle 89.
Buckton 696.
Buff, H., 639, 654.
Buff, H. L., 784, 785, 804, 821.
Buffon 94, 160.
Bunſen 215, 624, 635, 636, 640, 641, 644—646, 648, 655, 656, 664, 696, 774.
Buffy 447, 688.
Butlerow 831.

Cagniard de la Tour 667.
Cahours 576, 638, 687, 689, 690, 691, 694, 696, 698, 703.
Cannizzaro 675, 838, 839.
Capitaine 699.
Carliſle 433.
Cavendiſh 67—76, 83, 90, 98, 99, 102, 114, 120, 122, 124, 130, 132, 138, 140—142, 183, 186—190, 194—197, 200, 220, 223, 248, 249, 271, 336, 384.
Caventou 700.
Chancel 688, 690, 705, 715, 739, 759.
Chenevix 306, 679.
Cherubin, Pater, 162.
Chevillot 418.
Chevreul 527, 539, 541, 544, 557, 668, 674, 685, 690, 695, 704, 782.
Chiozza 677, 681, 686, 688, 765, 776, 803.
Clark, Th., 442, 561, 589.
Claudet 657.

Claus, C., 213, 657, 659.
Clément 303, 305.
Cloëz 703.
Clouet 663.
Colin 552, 704.
Couerbe 693.
Couper 827—829.
Courtois 213, 445, 474.
Crawford 505.
Cronſtedt 96
Crookes 215.
Cruikſhank 303.
Crum 704.
Cuvier 89.

Daguerre 640.
Dalton 244, 282, 284—300, 302—304, 310, 311, 317, 318, 319, 321, 323, 337, 338, 340—342, 345—348, 351, 357—362, 369, 370, 378, 379, 383, 385, 528, 531, 558, 636, 767, 830.
Daniell 639, 640.
Dareet 307, 455.
Daubrée 635.
Davy, E., 450, 699.
Davy, H., 211, 212, 301, 312, 318, 339, 383, 385—387, 430, 433, 441, 442, 444, 445, 450—459, 462—465, 467—478, 485, 488—491, 493, 494, 496, 498, 500—509, 555, 588, 598.
Davy, J., 443, 444, 447, 419, 471.
Debus 692, 693.
Deiman 303, 432.
Delametherie 143.
Deſains 693.
Deſcotils 213.
Desfoſſes 664.
Désormes 303, 305.
Deſſaignes 678, 685.
Deville, H. Sainte-Claire, 639, 651, 653, 654, 656, 699.
Deyeux 304.
Diderot 94.
Dioscorides 7.
Döbereiner 441, 442, 450, 527, 539, 543, 545, 552, 664, 666, 674, 689, 692, 694
Draper 641.
Duhamel du Monceau 56, 96.
Dulong 390, 391—396, 441, 442, 444, 475, 491—496, 498, 545, 588, 598, 636, 637, 835, 836,
Dumas 89, 392, 424—428, 430, 431, 437, 438, 448, 514, 552. 553, 563—565, 568, 569, 572, 575, 576, 591—593, 603—609, 614, 616—621, 626, 633, 636, 638, 667, 672, 674, 676, 680, 686—690, 692—694, 697, 699, 700, 704, 708—710, 713, 716, 719, 742, 743, 746, 754, 769, 770, 796, 802, 811.
Duppa 676.
Dutrochet 637.

Ebelmen 635, 694.
Edwards 448.
Ekeberg 213.
Elkington 639.
Engelhart 442, 561.
Erdmann 392, 701, 704.
Erlenmeyer 831.
Ettling 694.

Faget 690.
Faraday 433—436, 444, 481, 515, 559, 560, 562, 603, 636, 639, 675, 698.
Favre 637.
Fechner 516.
Fehling 680, 687.
Fiſcher, G. E., 275—277, 295.
Fleitmann 652.

Fontana 192.
Forchhammer 448.
Fordos 653.
Fourcroy 87, 88, 132, 203, 213, 304, 306, 398, 400, 527
Fownes 664.
Frankland 680, 687, 696, 741, 758, 773—776, 788, 803—805, 813, 814, 815, 817, 819, 821, 835.
Fremy 651, 653, 654, 656, 657.
Freſenius 645
Friedel 675.
Fritzſche 699, 701.
Fuchs, J. N., 404, 405, 449, 634.

Gadolin 212.
Gahn 96, 124, 645.
Galvani 499.
Garden 698.
Gaudin 633.
Gay-Luſſac 211, 212, 278, 285, 300, 334—342, 348, 353, 354, 358, 364, 365, 370—372, 388, 406, 426, 431, 442—446, 449, 455—457, 465—469, 471—475, 480, 486, 488—490, 493, 494, 496, 529—532, 536—539, 546, 549—553, 556, 559—562, 584, 603, 636, 638, 646, 669, 682, 683.
Geber 13—16, 26, 95, 101.
Gehlen 448.
Geiger 664, 702.
Gélis 653, 667, 681, 695.
Gengembre 306.
Genth 657.
Geoffroy, Cl. J., 55.
Geoffroy, St. F., 55, 106.
Gerhardt 599, 600, 620, 627—629, 654, 658, 662, 665, 667, 674, 686, 688, 689, 698, 700, 701, 705, 708, 712—717, 721—729, 731—737, 741—743, 746—749, 759—761, 763—766, 772, 776, 780, 783, 789, 790, 792, 794—796, 798, 801—803, 805, 806, 808—811, 813, 817, 819, 821, 822, 825, 828, 830, 834, 837, 838.
Geuther 697.
Gibbs 657.
Gilbert 476, 477.
Gladſtone 635.
Glauber 31.
Gmelin, C. G., 446.
Gmelin, L., 388, 391, 422, 423, 432, 440, 482, 516, 546, 584, 589, 662, 663, 682, 684, 710, 719, 731, 738, 740, 830.
Gorup-Beſanez 691.
Graham 442, 585—587, 637, 652, 658, 692.
Gregor 213.
Gren 525.
Griffin 589.
Gros 657.
Grotthuß 506.
Grove 639, 640.
Guckelberger 689.
Guimet 446.
Guyton de Morveau 87, 132, 203, 204, 274, 275.

Haidinger 634.
Hales 160.
Hatchett 213.
Hauy 398—401, 403.
Heintz 685.
Hellot 56.
Helmont, J. B. van, 28—31, 35, 60, 109, 114, 127, 129, 281.
Henneberg 652.
Hennell 676, 693.
Henry, W., 306, 462, 465, 559, 636.
Hermann, K. S. L., 213.
Hermann, R., 655.
Herſchel 642, 643.
Heß 251, 637.

Higgins 282—284, 296, 383, 385.
Hiſinger 212, 313, 320, 433, 499.
Hoffmann, F., 53, 54, 58, 97, 103.
Hoffmann, R., 676.
Hofmann, A. W., 623, 626, 658, 659, 680, 687, 691, 701—703, 741, 754—756, 759.
Hollandus, Iſaak, 20.
Homberg 55, 98, 246, 247.
Hooke 116.
Hope 212.
Houton-Labillardière 546.
Houzeau 651.
Howard, E., 304.
Humboldt, A. v., 337, 338.
Hunt, Sterry, 749, 750.

Ittner 682.

Jacobi 639.
Juncker 93, 109.

Kane 449, 461, 568, 569, 688, 704.
Kaſtner 557.
Kay 781.
Kekulé 676, 677, 798, 799, 802, 808, 809, 814, 817, 818, 820, 824—827, 830, 839.
Kidd 698.
Kindt 699.
Kirchhoff, G., 215, 644.
Kirchhoff, G. S. C., 666.
Kirwan 119, 203, 204, 247, 248, 252, 259, 262, 274, 282, 306, 400.
Klaproth 212, 213, 224, 238, 239, 334, 393, 399, 648, 683.
Kobell 555, 648.
Kolbe 622, 640, 664, 673, 677, 680, 687, 696, 705, 711, 741, 774, 780, 814—818, 832.
Koninck, L. G. de, 669.
Kraut 675.
Kützing 667.
Kunckel 40—42, 50, 99, 127, 246.

Lampadius 305.
Lamy 215.
Landolt 696.
Langlois 653.
Laplace 141, 142, 180, 189—192, 195, 196, 203, 499.
Laurent 599, 605—611, 614, 623, 627—630, 665, 667, 668, 672, 686, 687, 689, 691, 694, 698, 701, 704, 710, 715, 716, 719, 726—736, 740—744, 746, 748, 749, 764, 771, 772, 808, 837.
Lautemann 678.
Lauwerenburgh 303.
Lavoiſier 65, 66, 75, 83, 85—91, 96, 102—105, 108, 113—115, 127—129, 132, 133, 136—205, 207—212, 214, 217, 220—223, 225, 231, 249, 250, 271, 272, 278, 281, 282, 301, 302, 304—306, 312, 336, 451, 453, 458, 462, 485, 497, 499, 505, 521—525, 527—529, 543, 547, 551, 564, 582, 660.
Leblanc, F., 680, 687.
Leblanc, N., 399.
Lefebvre 32, 38.
Lemery 32—34, 39, 55, 99, 102, 246, 281, 519.
Leroux 668.
Lewis 95.
Libavius 27, 28, 95.
Liebig 438, 539, 544, 559, 566, 567, 571—576, 578—580, 592—599, 603, 611, 613, 616, 626, 629, 635, 646, 648, 649, 654, 661, 666—668, 670, 672, 675, 676, 680, 683—689, 692, 693, 700, 736, 737, 740, 753, 755, 770, 789, 810, 816.
Limpricht 677, 801.
Loewel 636.

Löwig 445, 696, 697, 740.
Lowitz 304.
Luca 691.
Lull, Raymund, 17, 19.

Macquer 57, 92, 93, 95, 98, 100, 108, 110, 113, 114, 120, 125, 126, 185, 191, 281, 520, 524.
Maddrell 652.
Magnus 445, 657, 693.
Malaguti 600, 612, 616, 620, 680, 687, 694.
Manſfield 698.
Marcet 443, 477.
Marchand 392.
Marggraf 56, 95, 97, 98, 102, 103, 142, 143, 215, 642.
Margueritte 646.
Marignac 392, 393, 634, 651, 853, 655.
Mayow 116, 128.
Meinecke 557.
Meißner, K., 406.
Melſens 622, 672.
Meusnier 191—193, 203.
Miller 643.
Millon 600, 653, 694.
Mitſcherlich, E., 396, 397, 409—419, 428, 429, 443, 448, 460, 461, 613, 634, 635, 638, 673, 688, 692, 693, 698, 705, 708, 830.
Mohr 646.
Monge 190, 194, 203.
Moſander 212, 446, 655, 656.
Müller von Reichenſtein 213.
Mulder 649.
Murray 471.
Muspratt 702.

Neumann, F. E., 637, 836.
Neumann, K, 56.
Nicholſon 133.
Niepce 640.

Odling 765, 766, 776, 777, 779—781, 793, 794, 797, 803—807, 809, 810, 819, 825.
Oerſtedt 447, 505.
Oſann 657.
Otto 704.

Paets van Trooſtwijk 303, 432.
Paracelſus 22—26, 29, 31, 32, 41, 95, 113, 219.
Paſteur 634, 641, 642, 667, 685.
Peligot 572, 656, 676, 688—690, 693, 694, 698.
Pelletier, B., 306, 308.
Pelletier, J., 693, 700.
Pelouze 607, 664, 667, 681, 686, 693—695.
Perkin 676.
Perſoz 633, 705.
Petit 394—396, 637, 835, 836.
Peyrone 658.
Pierre 638.
Piria 667—669, 677, 811, 816.
Plattner 645.
Playfair 664, 683.
Plinius 7, 9.
Plücker 644.
Pontin 212, 456, 457.
Porret 682, 683.
Pott 56, 97, 119, 128.
Prieſtley 61—68, 70, 76, 89, 90, 100, 114, 117, 120, 126, 132, 140, 141, 144, 155, 157, 160, 161, 163—165, 167, 169, 170, 172, 173, 177, 181, 185—189, 193, 204, 336, 432.
Prouſt 225—227, 231, 234 244, 268, 278, 279, 282, 304, 305, 308, 320, 334, 338, 402, 406, 408, 526, 528, 682.
Prout 381, 382, 389, 422.

Raewsky 658.

Rammelsberg 634, 648.
Redtenbacher 689.
Regnault 574, 614, 617, 620, 636, 638, 645, 654, 693 695, 697, 700, 770, 836, 837.
Reich, F., 215.
Reichenbach 691, 699.
Reiſet 657.
Rey 128.
Riche 696.
Richter, J. B., 223, 250—281, 295, 309, 310, 317, 318, 321, 383, 381, 529, 537.
Richter, Th., 215.
Rio, A. M. del, 213.
Ritter 449.
Rive, A. de la, 639, 651.
Robiquet 552, 613, 668, 704.
Rochleder 648, 700.
Romé de l'Isle 393, 399.
Roscoe 641.
Roſe, G., 410, 634, 648.
Roſe, H., 213, 319, 442, 447, 448, 645, 648, 653, 655, 836.
Roſe, V., 310.
Rouelle, G. F., 101, 139, 497.
Rouelle, M. H., 527.
Runge 691, 701.
Ruolz 639.
Rutherford 100, 117.

Sage 192.
Sauſſure, Th. v., 528, 531, 546.
Scheele 75—83, 90, 96—100, 112, 117, 122, 124, 132, 139, 165, 180, 200, 304, 448, 462, 467, 521, 527, 640, 663, 666, 679, 682.
Scheffer 95.
Schiel 716.
Schiſchkoff 683
Schlieper 687.
Schmidt, C., 668.
Schmitt 678.
Schönbein 651, 704.
Schröder 638, 738.
Schrötter 652, 654, 656.
Schwann 667.
Schweigger 251, 267.
Schweizer 696.
Seebeck 456, 641.
Seſſtröm 213, 448.
Sell 699.
Senarmont 635.
Sennert 31.
Sertürner 693, 700.
Serullas 683, 693.
Silbermann 637.
Smith, R. A., 251, 289.
Smithſon 330.
Soret 651.
Soubeiran 692, 699.
Spencer 639.
Stabel 53.
Stadion 444, 475.
Städeler 688.
Stahl 41—57, 87, 90, 92, 98 102, 110, 112, 115, 118, 121, 122, 125—127, 131, 135, 136, 147—149, 154, 155, 176, 179, 198, 201, 202, 219, 226, 246, 271, 397, 520, 660, 663.
Stas 392, 393, 641, 667, 669, 689, 692.
Steffens 555.
Stenhouſe 704.
Strecker 649, 677, 678, 680, 813.
Stromeyer 213, 403, 442, 448, 449, 561, 562.
Swan 643.
Sylvius vgl. Boë, F. de le.

Tachenius 98.
Tait 651.
Talbot 640, 642, 643.
Tennant 213.
Thénard, L. J., 211, 212, 308, 335, 398, 400, 403, 441—443, 446, 455—457, 465—469, 471

—473, 475, 528—530, 536, 537, 551, 555, 679.
Thénard, P., 652, 703, 758.
Thilorier 636.
Thompſon 449.
Thomſen 637.
Thomſon, Th., 294—296, 332, 359—361, 368, 369, 378, 379, 381, 382, 389—391, 421—423, 428, 448, 477, 558.
Trudaine 181.
Turner 391.

Ullgren 449.
Ulrich 678.
Unverdorben 701, 702.

Varrentrapp 647.
Vauquelin 212, 213, 224, 304—306, 398—400, 442, 446, 474, 527, 648.
Venel 94, 111, 137.
Villanova, Arnald von, 17.
Vogel, A., 693.
Vogel, F. C., 442.
Volta 499.

Wackenroder 653.
Wanklyn 681, 696.
Warltire 185, 186.
Watſon 95.
Watt 89, 187—189, 194, 336.
Welter 412.
Weltzien 659.
Wenzel 223, 250—252.
Wertheim 691.
Wheatſtone 644.
Wiggers 676.
Wilcke 506.
Will 647, 691.
Williams, C. G., 702.
Williamſon 677, 691, 692, 738, 739, 750—753, 759, 760, 764, 765, 772, 776—778, 780, 781, 789, 790, 792, 794, 803—806, 808, 825.
Willis 32, 116.
Winckler 680.
Wöhler 212, 448, 449, 546, 559, 565—567, 603, 651, 654—656, 663, 664, 666, 668, 675, 676, 678, 680, 683, 684, 686, 687, 689, 696.
Wollaſton 213, 296, 297, 321, 360, 382—384, 408, 422, 423.
Wurtz 90, 600, 652, 657, 658, 675, 683, 690, 694, 697, 703, 741, 742, 753—755, 766, 784—786, 790, 791, 793, 804, 806, 807, 809, 810, 819, 820, 822, 825.

Young, Th., 345.

Zeiſe 443, 572, 693, 694.
Zinin 674, 689, 691, 701.

Kgl. Hofbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.